Ti 8232

METODE FIZICE DE STUDIU A MINERALELOR ȘI ROCILOR

646135
B.C.U. IAȘI

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

PREFAȚĂ

Metodele fizice prevăzute în acest curs, sînt numai acele metode care sînt frecvent folosite la studiul mineralelor și rocilor.

Principalul scop al cursului, este să pună la dispoziția studenților cunoștințele necesare pentru aplicarea curentă a metodelor descrise, motiv pentru care a fost necesară o riguroasă sistematizare a materialului prezentat în curs.

Fiecare capitol cuprinde bazele teoretice ale metodei respective, accentuînd asupra noțiunilor fundamentale, descrierea operațiunii mai importante și a tehnicilor experimentale și în unele cazuri și prelucrarea datelor experimentale.

Un mineral se spune că este "determinat" a tunci cînd îi este determinată compoziția chimică și îi este identificată faza minerală. Compoziția chimică poate fi determinată numai pentru elementele majore, însă determinarea cuprinde de asemenea elementele minore și elementele urmă pînă la limita cea mai joasă posibilă de detecție a lor. Cunoștințe asupra stării de oxidare a anumitor elemente, asupra moleculelor prezente și pentru unele elemente constituția izotopică poate prezenta interes.

Detaliile structurale și chimice pot fi investigate mai mult sau mai puțin complet. De exemplu, identificarea unui mineral, să zicem muscovit, poate fi suficientă, însă poate fi cerută determinarea secvenței straturilor și

măsura în care există ordine sau dezordine în structură.

Un albit poate fi de temperatură înaltă sau de temperatură joasă, iar doi amfiboli cu compoziţia foarte asemănătoare, pot să difere între ei prin felul în care ionii de fier şi de magneziu sînt distribuiţi în structura cristalului.

Proprietăţile fizice ale mineralelor, ca de exemplu densitate, indice de refracţie etc. sînt influenţate de compoziţia chimică şi de structura cristalină şi de aceea măsurătorile cantitative ale unor astfel de proprietăţi, sînt adesea folosite pentru a caracteriza un mineral.

O altă clasă de metode fizice care sînt folosite frecvent, sînt acele metode care înregistrează spectrul electromagnetic caracteristic ca în emisie, absorbţie atomică, spectroscopie în infraroşu şi fluorescenţă cu raze X.

Un al treilea mod important de a examina mineralele sînt metodele care folosesc difracţia cu raze X şi difracţia neutronilor.

Metodele fizice date în acest curs sînt acele metode care sînt folosite în laboratoarele de cercetări din domeniul geologiei şi care sînt echipate cu aparatura necesară. Metodele ca: difracţie cu neutroni, rezonanţă magnetică nucleară, rezonanţă a electronului, spectrometrie de masă şi spectroscopie Mössbauer au fost omise, deoarece laboratoarele geologice nu dispun de astfel de aparate.

De asemenea au fost omise metodele fizice bazate pe fenomenele optice cunoscute, metoda Fedorov şi studiul mineralelor opace cu microscopul calcografic, deoarece aceste metode sînt dezvoltate la alte discipline care se predau, la secţia

de ingineri geologică şi geofizică.

Analizele termice sînt descrise deoarece nu folosesc reactivi chimici.

Microscopia electronică este folosită pentru studiul mineralelor foarte fin granulate, ca mineralele argiloase, însă observaţiile se limitează la forma şi mărimea granulelor. Metoda este încă incomplet exploatată.

Difracţia electronilor în probă este folosită la identificarea şi caracterizarea mineralelor sub formă de granule, este însă deosebit de sensibilă la variaţii structurale. In plus, fenomenele de difracţie trebuesc considerate cu grijă la interpretarea micrografiilor electronice.

Principala aplicaţie a spectrografiei de emisie în geologie constă în determinarea elementelor urmă sau în concentraţii minore. Rămîn totuşi anumite aspecte ale spectrografiei de emisie care nu au fost luate în considerare în acest curs, de exemplu scînteia cu sursă şi spectrografia de masă.

Bibliografia reprezentativă, la zi, anexată la sfîrşitul fiecărui capitol, îl va ajuta pe cititor să-şi completeze cunoştinţele.

Autorul solicită observaţiile critice ale cititorilor pentru a le lua în considerare la îmbunătăţirea textului unei viitoare ediţii.

Autorul

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

TABLA DE MATERIE

1. Introducere. Generalităţi. Luarea şi pregătirea probelor pentru analiză

2. Metode de separare a mineralelor

2.1. Separarea mineralelor cu lichide grele

2.2. Separarea mineralelor pe baza proprietăţilor lor magnetice

2.2.1. Factorii care influenţează susceptibilitatea magnetică a mineralelor

2.2.2. Separatorul izodinamic Frantz

3. Analiza spectrografică

3.1. Noţiuni teoretice elementare

3.2. Aparate

3.2.1. Surse de excitare. Flacăra. Arcul de curent continuu. Arcul de curent alternativ. Arcul intermitent. Scînteia electrică.

3.2.2. Aparatul dispersiv. Caracteristicile aparatelor dispersive. Spectrografe cu prismă. Spectrografe cu reţea.

3.2.3. Dispozitive de focalizare a sursei pe fanta spectrografului.

3.3. Aparatele de studiu a liniilor spectrale. Proiectorul de spectre. Densitometrul.

3.4. Accesorii diverse. Cărbuni. Plăci spectrale.

3.5. Fenomene care au loc în sursele spectrale

3.6. Temperatura şi proprietăţile spectrale ale surselor

3.7. Analiza spectrografică calitativă.

3.8. Analiza spectrografică semicantitativă

3.9. Analiza spectografică cantitativă

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

4. Spectografie şi spectrofotometrie cu flacără

4.1. Generalităţi

4.2. Aparatură

4.2.1. Alegerea tipului de flacără

4.2.2. Sensibilitatea emisiunilor flăcării

4.2.3. Flacăra acetilenă-aer.

4.2.4. Interacţiuni în spectrofotometria cu flacără

4.3. Metode practice de dozare a elementelor

5. Analiza spectrografică prin excetatie cu Laser.

5.1. Consideraţii teoretice

5.2. Proprietăţile radiaţiei Laser

5.3. Aparate cu laser

5.4. Microanaliză spectrală calitativă de emisie cu Laser

5.5. Microanaliza spectrală cantitativă de emisie cu Laser

6. Spectroscopia de absorbţie atomică

6.1. Consideraţii teoretice

6.2. Aparatură

6.3. Aplicaţii

6.4. Mod de lucru

7. Spectroscopia în infraroşu

7.1. Aspecte teoretice

7.2. Aparatură

7.3. Metode experimentale

7.4. Analiza calitativă

7.5. Legături dintre spectrele infraroşu şi structura mineralelor

7.6. Analiza cantitativă

7.7. Măsurători de emisie şi reflecţie

8. Analiza roentgenografică

8.1. Consideraţii teoretice

8.2. Aparatura de radiaţii X

8.3. Spectre roentgen de emisie

8.4. Difracţia radiaţiei X printr-o reţea cristalină

8.4.1. Ecuaţiile lui Laue

8.4.2. Concepţia lui Wulff-Bragg

8.4.3. Intensitatea radiaţiei difractate
Factorul de structură. Factorul atomic de formă

8.5. Metode roentgenografice

8.5.1. Metoda Laue

8.5.2. Metoda cristalului rotit

8.5.3. Metoda Weissenberg

8.5.4. Metoda Debye-Scherrer

8.5.5. Aplicaţii ale metodei cu pulberi cristaline

8.5.5.1. Identificarea mineralelor

8.5.5.2. Analiza cantitativă a compuşilor dintr-un amestec

8.5.5.3. Indexarea spectrelor de difracţie şi determinarea parametrilor celulei elementare

8.5.5.4. Relaţia dintre parametrii celulei elementare, densitate şi formula chimică

8.5.5.5. Determinarea compoziţiei chimice a unei serii de soluţii solide.

9. Metode termice de analiză

9.1. Analiza termogavimetrică (TG) şi termogavimetrică diferenţială (DTG)

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

9.2. Analiza termică diferențială (ATD)

9.3. Derivatografia termică

9.4. Interpretarea curbelor termice

9.5. Aparatură

9.6. Interpretarea calitativă a curbelor termice

9.7. Determinări cantitative

10. Microscopie electronică

10.1. Formarea imaginii

10.2. Prepararea probelor

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

I N T R O D U C E R E

Cercetarea materialului mineralogic şi petrografic începe pe teren. Sarcina principală a studiului pe teren este clasificarea raporturilor acestor materiale (aşezarea, raporturile genetice, clasificarea formelor de zăcămînt, direcţia şi înclinarea acestora pentru a le fixa locul lor în scoarţa terestră).

Pentru munca de laborator este necesară colectarea unui material documentar "proba".

Colectarea (prelevarea) probelor este o operaţie foarte importantă, care influenţează rezultatele încercărilor ulterioare. Analizele şi încercările efectuate asupra unei probe prelevată greşit şi nereprezentativă sînt neconcludente şi inoperante, oricît de înaltă ar fi calificarea executantului.

Dificultăţile la obţinerea unei probe reprezentative se datoresc neomogenităţii probelor naturale sau prelucrate.

De cele mai multe ori proba colectată nu este corespunzătoare din punctul de vedere al mărimii bulgărilor şi cantităţii.

Dacă materialul este omogen, colectarea probei nu prezintă nici o greutate. Mărimea probei depinde de conţinutul componentului util de analizat şi de precizia determinărilor.

Materialele cu granulaţie mare sînt de cele mai multe ori neomogene, fiind formate din bucăţi de compoziţie diferită, distribuite neomogen în material.

Colectarea probei medii inițiale constă din luarea mai multor porțiuni din diferite părți ale zăcămîntului.

Numărul de probe parțiale depinde în special de neomogenitatea materialului. Stabilirea corectă a numărului de probe individuale necesare pentru o probă reprezentativă, se poate rezolva aplicînd statistica matematică.

Pentru fiecare tip de material există norme standardizate, instrucțiuni speciale de colectare, pregătire, manipulare și păstrare a probelor, care țin cont de caracteristicile materialului mineralogic, de scopul analizei etc.

Tehnicile de luare a probelor diferă de la un material la altul, iar metodele de colectare sînt funcție de tehnicile aplicate. De exemplu, dintr-un zăcămînt, probele se iau prin următoarele metode:

- prin șanțuri sau brazde
- prin cioplire
- din puncte izolate
- prin găuri de mină
- prin sondaje

Metoda luării probelor prin șanțuri sau brazde și metoda luării probelor din puncte izolate asigură probe reprezentative, dintre acestea prima metodă este cea mai răspîndită.

Metoda luării probelor prin cioplire se aplică numai la unele zăcăminte și poate da erori.

Luarea probei prin metoda probei totale, deși asigură probe reprezentative datorită volumului mare de probă prelevată, se utilizează în practică numai pentru obținerea probelor tehnologice, necesare încercărilor pilot și semiindustriale.

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Metodele de luare a probei prin găuri de mină şi prin sondaje sînt mult mai puţin exacte. Aceste metode se aplică în practică pentru obţinerea de date informative, iar probele obţinute sînt destinate analizelor.

Pentru minereuri în curs de transport se recomandă ca proba să se preleveze, dacă este posibil, la încărcare sau descărcare.

Dacă minereul este încărcat, proba se prelevează de la suprafaţa materialului din vehiculul respectiv.

Luarea probei din vagoane se efectuează prin practicarea unor găuri adînci de cel puţin 30 cm. Din vagoane probele se iau după o anumită schemă.

In funcţie de mărimea lotului de livrare, se stabileşte şi numărul de mostre luate din fiecare vagon.

Din vagonete, probele se scot uniform, cîte una două probe, din centrul acestora, pentru un număr n de vagonete.

Dacă se iau probe din fiecare vagonet, operaţia se conduce astfel încît din fiecare vagonet, proba se scoate din alt loc, respectiv din centru şi pe rînd din cele patru colţuri.

Probele de produse mărunte din vagoane, grămezi, sau din alte locuri de depozitare se prelevează cu sonde de diferite tipuri.

Proba medie iniţială nu se supune direct analizei, deoarece este prea mare şi foarte eterogenă.

In vederea executării încercărilor tehnologice de laborator sau a analizelor chimice, sînt necesare o serie de operaţii. Proba medie iniţială este la început sfărîmată în maşini şi aparate de diferite tipuri, concasoare cu fălci, valţuri,

mori cu bile, dezintegratoare, mojare, fiecare maşină fiind capabilă să producă un anumit grad de sfărmare.

Sfărmarea se execută în trepte, materialul fiind trecut succesiv prin diferite maşini pînă la granulaţia dorită.

Pînă la 30-50 mm sfărmarea se execută în concasoare cu fălci. De la 30-50 mm pînă la 3-5 mm se folosesc granulatoare de laborator sau maşini de sfărîmare cu valţuri.

Măcinarea fină pînă la granulaţie de 0,2-0,07 mm se execută în diferite mori cu bile, de laborator. Pentru cantităţi mici de material se folosesc mojare, în special de agat, mecanice sau manuale, proba fiind adusă iniţial, în mojare de fier, pînă la 0,2-0,5 mm.

Omogenizarea probei. Pentru obţinerea unei distribuţii uniforme a particulelor după mărime şi compoziţie, proba este supusă operaţiei de omogenizare care se efectuează prin mai multe metode, prin amestecare manuală sau mecanică. Metoda cea mai des întrebuinţată este metoda inelului şi conului, care este o metodă standardizată şi a cărei descriere este dată în STAS 1850-50.

Această metodă este recomandată pentru omogenizarea cantităţilor mari de material.

Pentru cantităţi mici de material, omogenizarea se realizează prin cernere prin site, a căror ochiuri au diametrul de două ori mai mare decît al celor mai mari particule.

Reducerea probei

După omogenizare, pentru a fi potrivită scopului urmărit, proba trebuie redusă la o cantitate mai mică.

Reducerea probei se efectuiază prin mai multe procedee funcţie de caracteristicile fizico-chimice şi mineralogice ale materialului. Reducerea probei se poate face cel mai bine după metoda sferturilor STAS 1850-50 sau după alte metode caracteristice fiecărui tip de material şi care sînt descrise în normele interne ale întreprinderii miniere respective.

Reguli pentru trimiterea probelor la analiză

La trimiterea probei pentru analiză, pentru ca să se asigure obţinerea unor rezultate corecte şi să se înlăture orice posibilitate de eroare, se recomandă aplicarea următoarelor reguli:

1. Probele se trimit sfărîmate, sub forma de pulbere sau bucăţi, cu o granulaţie de maximum 3-5 mm.

2. Probele se trimit împachetate în cutii metalice, vase de sticlă, pungi de hîrtie sau din material plastic.

3. Pe fiecare probă trebuie să fie înscrise datele necesare pentru identificarea ei, adică: proveniența, numărul mostrei sau simbolul, data recoltării, numele persoanei care a luat proba, precum şi numărul şi data comenzii pentru analiză.

4. Probele se trimit însoţite de o adresă la care se anexează forma de comandă care trebuie să cuprindă totalitatea probelor trimise şi orice alte observaţii privitoare la comandă.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

2. METODE DE SEPARARE A MINERALELOR

2.1. SEPARAREA MINERALELOR CU LICHIDE GRELE

Datorită deosebirilor dintre greutăţile specifice ale mineralelor, în vederea separării lor, pot fi folosite lichide grele, cu greutăţi specifice cunoscute.

Rocile se sfarmă într-un mojar de oţel, pînă ce se obţine o granulaţie omogenă. Zdrobirea materialului se face fără frecare. După obţinerea indivizilor minerali liberi, în cazul unei separări calitative, se spală proba de praf. In cazul analizei cantitative, se foloseşte materialul în întregime.

Se recomandă folosirea următoarelor soluţii grele.

1. Soluţia T H O U L E T: $K_2(HgI_4)$. Se prepară prin dizolvarea şi încălzirea a 620g HgI_2 şi 500 g KI în 180 cm^3 apă.

Este un lichid de culoare galben deschis, miscibil cu apa. Are greutatea specifică 3,20 la 20°C. Este toxică.

2. Soluţia K L E I N: $2CdO.B_2O_3.9WO_3.16H_2O$, soluţie apoasă de borowolframat de cadmiu cu greutatea specifică 3,3 la 20°C. Atacă carbonaţii.

3. Soluţia R O H R B A C H $[HgI_4]Ba$. Se prepară din BaI_2 şi HgI_2 în raportul de 1/1,3. Este o soluţie apoasă cu greutatea specifică 3,58 la 20°C, diluabilă cu apă caldă. Prin diluare rapidă cu apă, se separă HgI_2. Prin adăugarea apei în cantităţi mici, descompunerea nu mai are loc. Este toxică.

4. Soluţia C L E R I C I este o soluţie apoasă de formiat de taliu (HCOOTl) şi malonat de taliu $CH_2(COOTl)_2$. Are greutatea specifică 4,25 la 20°C. Poate fi diluată cu apă.

5. Soluţia B R A U N S: CH_2I_2, are greutatea specifică de 3,32 la 20°C. Poate fi diluată cu eter (gr.sp.=0,72), CCl_4(gr.sp=1,58), C_6H_6(gr.sp=0,88).

6. Bromoformul: $CHBr_3$(gr.sp=2,904). Soluţia poate fi diluată cu eter, tetraclorură de carbon, benzen. Este folosită mai ales pentru separarea mineralelor din sedimente.

Soluţiile care pot fi diluate cu apă se aduc la concentraţia lor iniţială prin evaporare pe baia de apă. Componenţii soluţiilor organice pot fi recuperaţi prin distilare fracţionată.

Modul de lucru. Intr-o pîlnie de separare de 250 cm^3 umplută pînă la două treimi din înălţime cu o soluţie grea, se introduc 3-4 g din proba de analizat. Se închide pîlnia cu un dop şlefuit, se agită bine pînă la amestecarea probei cu soluţia, apoi pîlnia se aşează în poziţie verticală. După ce se separă mineralele, se deschide robinetul şi fracţiunea cu greutatea specifică mai mare se introduce într-un pahar de laborator, coborînd pîlnia pînă ce capătul acesteia atinge fundul vasului. In felul acesta, la deschiderea robinetului, se scurge numai o mică parte a soluţiei, deoarece presiunea atmosferică împiedică curgerea ei totală. Se închide robinetul, se adaugă puţină apă pe deasupra soluţiei grele din pahar, ridicîndu-se pîlnia pînă ce capătul acesteia atinge nivelul apei. Apa intră brusc pînă la robinet, iar la deschiderea robinetului, fragmentele de minerale lipite de peretele tubului de scurgere a pîlniei cad în vas. Urmele de apă sînt îndepărtate cu ajutorul unei bucăţi de hîrtie de filtru. Proba rămasă în pîlnie, prin diluarea soluţiei, se separă în două. Operaţia de separare şi diluare se repetă pînă

cînd se găsesc minerale în suspensie.

Separarea dă numai rezultate aproximative, deoarece mineralele nu sînt omogene, conţinînd porozităţi şi incluziuni care le modifică greutatea specifică.

Greutatea specifică a soluţiei de separare se determină cu balanţa Mohr-Westphal sau prin cîntărirea la balanţa analitică a unui cm^3 de soluţie, măsurat cu precizie.

2.2. SEPARAREA MINERALELOR PE BAZA PROPRIETĂŢILOR LOR MAGNETICE

Mineralele au comportări diferite cînd sînt introduse într-un cîmp magnetic. Unele dintre ele sînt deplasate sub acţiunea cîmpului magnetic, altele nu.

Separarea magnetică constă în deplasarea diferenţiată a granulelor minerale care posedă proprietăţi magnetice diferite cu ajutorul forţelor produse de un cîmp magnetic şi a altor forţe auxiliare cum ar fi: frecare, gravitaţie, tensiune superficială, etc.

Proprietatea de bază care determină posibilitatea de separare a mineralelor este susceptibilitatea magnetică, caracterizată prin permeabilitate magnetică, care este diferită pentru diverse minerale.

Dacă o substanţă minerală este introdusă într-un cîmp magnetic de intensitate H, apare în fiecare punct al său o forţă care este rezultanta cîmpului magnetic imprimat din exterior şi forţa de inducţie pe care o exercită fiecare din polii proprii ai materiei.

Această forţă, numită densitate de flux magnetic, este

egală cu:

$$B = H + 4\pi I \qquad (1)$$

unde I este intensitatea de magnetizare, ce poate fi definită ca fiind raportul dintre tăria polilor şi suprafaţa lor sau momentul magnetic al unităţii de volum.

Fluxul magnetic ϕ care trece prin interiorul unui corp magnetic, deci numărul de linii de forţă ale cîmpului care trec printr-o secţiune transversală a acestuia, este:

$$\phi = B \; S \qquad (2)$$

Capacitatea de magnetizare a unui corp depinde de intensitatea cîmpului şi de uşurinţa cu care liniile de forţă pot pătrunde în interiorul corpului, ceea ce se măsoară prin permeabilitatea magnetică a corpului:

$$B = \mu H \qquad (3)$$

Substanţele care au o permeabilitate magnetică mai mare decît a aerului (care este considerată egală cu unitatea), sînt denumite paramagnetice şi induc prin ele liniile de forţă ale cîmpului. Un corp paramagnetic introdus în interiorul unui cîmp magnetic neomogen va fi atras în direcţia în care se concentrează liniile de forţă. Substanţele paramagnetice care îşi păstrează proprietăţile magnetice şi după scoaterea lor din cîmpul magnetic se numesc feromagnetice (ele devin magneţi permanenţi).

Substanţele care au permeabilitate magnetică mai mică decît a aerului se numesc diamagnetice. Ele nu sînt deplasate într-un cîmp magnetic neuniform.

Intensitatea de magnetizare I depinde direct de o altă proprietate magnetică caracteristică a substanţelor, denumită susceptibilitate magnetică χ , dată de ecuaţia:

$$I = H\chi \qquad (4)$$

Inlocuind valoarea lui I dată de ecuaţia (4) în ecuaţia (1) şi comparînd cu ecuaţia (3), se constată că între susceptibilitatea magnetică χ şi permeabilitatea magnetică μ există relaţia:

$$\mu = 1 + 4\pi\chi \qquad (5)$$

Dacă se raportează susceptibilitatea magnetică la densitatea materialului, se obţine susceptivilitatea magnetică specifică K_M

$$K_M K = \frac{\text{susceptibilitatea magnetică}}{\text{densitate}} \qquad (6)$$

In tabela 1 sînt indicate susceptibilităţile magnetice ale unor substanţe minerale utile.

2.2.1. Factorii care influenţează susceptibilitatea magnetică a mineralelor

Următorii factori externi aduc modificări asupra valorilor susceptibilităţii magnetice date în tabela 1.

a) prezenţa unor impurităţi mecanice, fixate pe granulele mineralelor.

b) prezenţa unor impurităţi induse în reţeaua cristalină.

c) influenţa structurii cristaline şi a compoziţiei chimice.

d) dimensiunea şi modul de asociere a granulelor.

e) influenţa cîmpului magnetic inductor.

a) Influenţa impurităţilor magnetice. Cantităţi mici de particule de fier, provenite din operaţiile de măcinare, de magnetit incluse sau aderate pe suprafaţa unor minerale nemagnetice, pot modifica foarte mult susceptibilitatea lor magnetică. De aceea, în cazul separării magnetice, în prealabil trebuie să se împiedice aderarea particulelor fine magnetice de granulele mai mari nemagnetice.

b) Prezenţa unor impurităţi incluse în reţeaua cristalină. Există numeroase cazuri de minerale în care ioni feromagnetici sînt incluşi în reţeaua cristalină, modificîndu-le substanţial comportarea magnetică. Astfel, fierul dizolvat în blenda feruginoasă (marmatită) poate conferi acesteia o susceptibilitate relativ mare.

c) Influenţa structurii cristaline şi a compoziţiei chimice. Studiile făcute au arătat că inducţia magnetică este o proprietate vectorială, dependentă de simetria cristalelor.

Ţinînd seama de comportarea mineralelor în cîmpurile magnetice, ele pot fi clasificate în izotrope şi anizotrope, paramagnetice şi diamagnetice, uniaxe şi biaxe, pozitive şi negative.

Mineralele amorfe şi cele care cristalizează în sistemul cubic sînt izotrope din punct de vedere magnetic, prezentînd aceeaşi inducţie magnetică în toate direcţiile.

Mineralele care cristalizează în sisteme anizotrope faţă de radiaţiile luminoase, sînt anizotrope şi în cîmp magnetic inducţia variind cu direcţia, variaţie care poate fi reprezentată printr-un elipsoid de inducţie magnetică.

TABELA 1

susceptibilitatea magnetică a unor substanţe minerale utile

Mineral	Susceptibilitatea magnetică	Mineral	Susceptibilitatea magnetică
Fier	-	Molibdenit	-
Magnetit	$1,2.10^{-1}$-3,07	Dolomit	1.10^{-6} b
Franklinit	$(2,5-3,7)10^{-3}$	Bornit	8.10^{-6}
Ilmenit	$1,5.10^{-3}$ a	Apatit	$-2,64.10^{-6}$ b
Pirotină	$(3,4-57,5)10^{-4}$ a	Wilemit	$1,9.10^{-4}$ a
Siderit	$(8,4-14,3)10^{-5}$ a	Tetraedrit	-
Hematit	$(1,1-11)10^{-4}$ a	Talc	-
Zircon	$(-1,7-7,3)10^{-7}$ b	Arsenopirit	8.10^{-6} b
Limonit	$(7-8)10^{-4}$ a	Magnezit	15.10^{-6} b
Corindon	$-3,4.10^{-7}$ b	Calcopirită	$8,5.10^{-7}$ b
Piroluzit	$(6,2-7)10^{-4}$ a	Gips	-
Manganit	$4,9.10^{-4}$ a	Fluorină	$-2,85.10^{-7}$ b
Calamină	-	Zincit	$3,5.10^{-7}$ b
Granat	$3,75.10^{-4}$ a	Celestină	-
Cuarţ	$(1,75-4,4)10^{-4}$ a	Cinabru	-
Rutil	$(1,96-2,1)10^{-6}$ a	Calcocit	-
Ceruzit	-	Cuprit	-
Cerargirit	-	Smithsonit	-
Argentit	-	Ostoclaz	5.10^{-6} b
Orpiment	-	Stibină	-
Piritâ	$(1,5-0,2)10^{-4}$ a	Criolit	-
Blendă	$2,64.10^{-7}$ b	Enargit	-
Calcit	$-(3,6-4,05)10^{-7}$ b	Senarmontit	-
Witherit	-	Galenă	$3.5.10^{-7}$ b
Spinel	$6,2.10^{-7}$ b	Nicolit	-
Turmalină	$1,12.10^{-6}$ b		
Grafit	$-(2,2-1,1)10^{-6}$ b		
Aragonit	$4,10^{-7}$ b		
Beril	$(3,8-8,2)10^{-7}$ b		

a - susceptibilitate de volum

b - susceptibilitate specifică

Mineralele paramagnetice uniax pozitive sînt atrase mai puternic în direcţia axei ecuatoriale a elipsoidului de inducţie; Un exemplu de acest fel este sideroza. Mineralele paramagnetice uniax negative sînt atrase mai slab în direcţia axei de rotaţie (berilul, vezuvianul, turmalina).

Mineralele diamagnetice uniax pozitive se aşează perpendicular pe direcţia ecuatorială (calcit), iar cele uniax negative au o deviaţie mai slabă (zircon).

Dintre mineralele magnetice, magnetitul şi, mai puţin, pirotina prezintă fenomene de feromagnetism.

In funcţie de gradul de magnetizare care depinde în mare măsură de conţinutul în fier, mineralele se clasifică în următoarele grupe: minerale foarte magnetice (magnetit şi pirotină); moderat magnetice (ilmenit. cromit, almandin, glauconit); slab magnetice (monazit, staurolit, turmalină); nemagnetice (cuarţ, feldspat, corindon, disten, carbonaţii, sulfaţii, etc).

Mineralele magnetice prezintă o permeabilitate $\mu = 1-2,16$ iar cel nemagnetice (diamagnetice) $\mu \leqslant 1$.

Mineralele magnetice au tendinţa de a concentra în interiorul lor liniile de forţă, cele diamagnetice le dispersează.

Substanţele polimorfe prezintă pentru fiecare formă de cristalizare o comportare magnetică proprie; de exemplu, dintre cele patru stări alotropice ale fierului pur, numai starea α este magnetică.

d) Dimensiunea granulelor şi modul lor de asociere. Variaţia susceptibilităţii magnetice cu dimensiunea granulelor este relativ mică şi practic, poate fi neglijată. Modul de asociere a cristalelor care formează granulele poate influenţa suscep-

tibilitatea lor magnetică. Dacă cristalele sînt de specii diferite, susceptibilitatea depinde de procentul de substanţă magnetică.

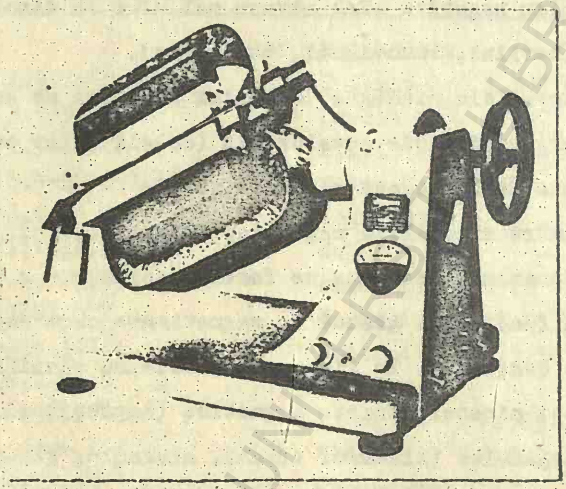


Fig.1 Separatorul izodinamic Frantz

e) Influenţa cîmpului magnetic inductor asupra mineralelor este apreciabilă în cazul substanţelor feromagnetice.

In cazul substanţelor paramagnetice, susceptibilitatea nu depinde de valoarea cîmpului inductor. Totuşi, datorită acţiunii reciproce a granulelor magnetice, pot apărea efecte secundare de magnetizare. Cînd se introduce într-un cîmp magnetic o granulă care are o susceptibilitate magnetică ridicată, aceasta se va magnetiza şi va acţiona la rîndul ei asupra unei a doua granule ca un magnet. Sub acţiunea polilor magnetici şi interacţiunii reciproce, se amplifică procesul de separare.

Dacă particulele sînt foarte mici, se poate produce fenomenul de aglomerare sau floculare magnetică atunci cînd susceptibilitatea lor este mare şi cîmpul intens. Cînd se produce

floculareа magnetică, agregatele pot fi separate în ansamblul lor sau pot fi dispersate şi apoi separate granulele individual.

2.2.2. Separatorul izodinamic FRANTZ

Separatorul izodinamic Frantz este alcătuit dintr-un electromagnet cu polii de formă specială, între care este montat, central, sistemul de transport şi de vibrare (Fig.1).

Materialul care trebuie separat este introdus în spaţiul dintre poli, deplasîndu-se paralel cu lungimea lor (l)

Granulele cu susceptibilitate magnetică mai mare sînt dirijate către partea îngustă a spaţiului dintre polii magnetului (2).

Granulele sînt interceptate de un dispozitiv în formă de unghi care le împarte în două fracţiuni, dirijîndu-le în două containere diferite. Electromagnetul poate fi înclinat în orice direcţie, iar curentul electromagnetului poate fi variat în mod continuu de la 0 la 1,5 A cu ajutorul unui reostat. Un transformator prevăzut cu un redresor pe bază de siliciu permite alimentarea electromagnetului cu curent continuu, stabilizat.

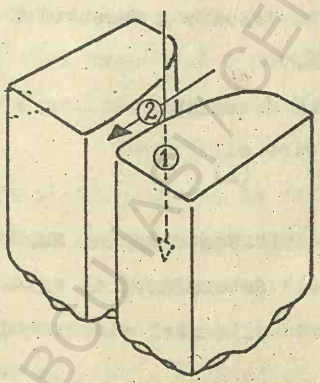


Fig.2. Principiul de funcţionare al separatorului izodinamic Frantz

Teoria separării

Inclinarea separatorului este măsurată prin panta transversală θ° aşezată pe axa stînga dreapta a separatorului, iar panta longitudinală ϕ° este măsurată în planul feţei magnetului înclinat cu θ° faţă de verticală.

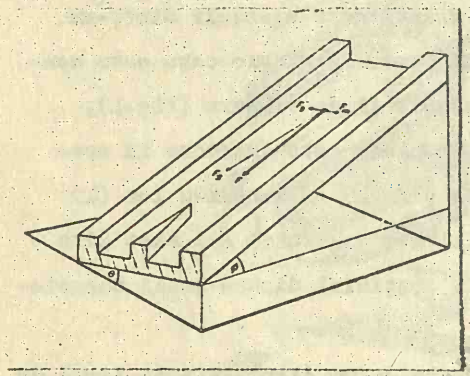


Fig.3 - Forţele care acţionează asupra unei granule în mişcarea ei în separatorul izodinamic Frantz

Asupra unei particule paramagnetice cu susceptibilitatea specifică de masă în gr acţionează următoarele forţe:

Forţa gravitaţională Fg acţionează în jos în direcţia maximului pantei.

Forţa magnetică Fm care este perpendiculară pe direcţia căderii este constantă pentru o anumită valoare a curentului cu care este alimentat electromagnetul.

Valoarea acestei forţe este dată de relaţia:

$$Fm = \chi . m \frac{dH^2}{dx} \; 10^{-5} N \qquad (1)$$

unde H dat în oersted, reprezintă intensitatea cîmpului magnetic la distanţa x cm. Valoarea $\frac{dH^2}{dx}$ este determinată de valoarea intensităţii curentului cu care este alimentat electromagnetul.

Creşterea raportului $\frac{dH^2}{dx}$ cu creşterea intensităţii curentului duce la creşterea forţei Fm care acţionează asupra granulei. Pe de altă parte raportul $\frac{dH^2}{dx}$ depinde de forma profilului polilor magnetului şi este constant din acest punct de vedere, pentru un anumit profil al polilor electromagnetului.

Forţa Fg' perpendiculară pe forţa gravitaţională Fg este dată de relaţia:

$$F'g = m.g \sin\theta \cdot 10^{-5} N$$

unde g este acceleraţia gravitaţiei 980 cm/sec^2.

Dacă F'g este mai mare decît Fm granula alunecă dealungul pantei în jos, dacă F'g este mai mică decît Fm granula este trasă în susul pantei.

Cînd cele două forţe sînt egale adică F'g = Fm asupra granulei va acţiona forţa rezultantă F.

In această situaţie egalînd ecuaţiile obţinem

$$\frac{\sin\theta}{\chi} = \frac{1}{g} \frac{dH^2}{dx} \qquad (3)$$

Relaţia (3) arată că acţiunea separatorului asupra unei anumite granule este determinată exclusiv de susceptibilitatea magnetică a particulei şi este independentă de masa şi de densitatea particulei.

Separările cele mai bune se obţin asupra produselor granulate uniform, la care interacţiunea dintre granulă şi viteza de mişcare în josul pantei este cît mai uniformă.

Ecuaţia arată că panta longitudinală nu intervine asupra susceptibilităţii la care apar separări, aşa cum au observat Gandin şi Spedden (1943), totuşi este importantă la

controlul vitezei de deplasare în josul pantei.

Termenului $\frac{1}{g} \frac{dH^2}{dx}$ se determină pentru fiecare aparat în parte prin varierea curentului cu care este alimentat electromagnetul. Termenul este uşor şi rapid evaluat pentru diferite valori ale curentului, prin determinarea condiţiilor critice dintre oblicitate şi curent, pentru materiale de susceptibilităţi cunoscute. Nu este necesară măsurarea puterii cîmpului magnetic de-a curmezişul pantei de căderе.

Cînd electromagnetul este alimentat nu pînă la saturarea liniilor de forţă, puterea cîmpului magnetic asupra poziţiei granulei în timpul căderii ei, va creşte odată cu creşterea curentului, aproximativ cu aceeaşi viteză, indiferent de poziţia granulei.

La intensităţi mai ridicate ale curentului, viteza de creştere a cîmpului magnetic va descreşte cu viteza creşterii curentului pe măsură ce miezul magnetului se apropie de saturaţie.

Termenul $\frac{1}{g} \frac{dH^2}{dx}$ din ec. (3) poate fi înlocuit cu $K.i^n$ unde n este o constantă care se apropie de 2, iar K are o valoare constantă la curenţi slabi.

Ecuaţia (3) devine

$$\frac{\sin \theta}{\chi} = K.i^n \qquad (4)$$

Calibrarea separatorului izodinamic Frantz

Trei compuşi anorganici au fost aleşi pentru calibrarea separatorului izodinamic Frantz. Aceştia sînt:

1. Sulfatul dublu de fier şi amonice $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 6H_2O$ cu susceptibilitatea specifică χ 32,4.10^{-6} e.m.u. pe gram

la 20°C.

2. Sulfat de nichel $NiSO_4.6-7H_2O$. $\chi \geq 15,80.10^{-6}$ e.m.u. pe gram la 20°C.

3. Sulfat de cupru $CuSO_4.5H_2O$ cu $\chi = 5,88.10^{-6}$ e.m.u. pe gram la 20°C.

Aceste substanţe au susceptibilităţi specifice care acoperă întregul interval de lucru al separatorului izodinamic. Pentru măsurători cu curent maxim de alimentare al electromagnetului s-a folosit ofalerit galben brun.

Inainte de a începe măsurătorile, separatorul trebuie adus la orizontală în aşa fel încît faţa magnetului să fie orizontală cînd scala care indică înclinarea este adusă la zero.

Determinările date în Tabela 2 confirmă deducţiile care rees din ec.3 şi anume că panta longitudinală ϕ nu influenţează susceptibilităţile magnetice la care apar separări.

Tabela 2

Valorile intensităţii curentului pentru anumite valori ale pantei transversale ϕ^0 pentru $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$ şi variereа unghiului pantelor longitudinale

Pantă transversală	10,9°	20,9°	30,9°
Panta longitudinală			
10°	0,34	0,46	0,55
15°	0,34	0,46	0,55
20°	0,34	0,46	0,55

Măsurătorile care confirmă ex. 3 şi 4 şi cu ajutorul cărora au fost făcute calibrările, sînt date în Tabela 3.

Tabela 3

Valorile intensităţii curentului pentru panta longitudinală de 15°, şi varierea unghiurilor pantei transversale, la 20°C.

Panta transversală		1,9°	2,9°	3,9°	5,9°	10,9°	15,9°	20,9°
Substanţa	χ 20°C							
$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$	32,4	0,14	0,17	0,20	0,25	0,34	0,40	0,45
$NiSO_4.6\text{-}7\ H_2O$	15,8			0,28	0,35	0,48	0,59	0,66
$CuSO_4.5H_2O$	5,88			0,46	0,57	0,79	0,95	1,09
Sfalerit	0,61	1,03	1,29	1,56				

25,9°	30,9°
0,50	0,55
0,73	0,79
1,21	1,32

Observaţie.

In sistemul C.G.S. electromagnetic χ este exprimat în unităţi electromagnetice (e.m.u). In sistemul internaţional S.I. $\chi = 4\pi \cdot \chi_{C.G.S}$ şi este un număr deoarece $\chi = \frac{I}{H}$, care au aceeaşi natură. Valorile pentru susceptibilităţile magnetice trebuesc înmulţite cu 4π.

Susceptibilitatea specifică, prin definiţie este $\frac{\chi}{d}$. Deoarece densitatea d în S.I. este de o mie de ori mai mare, valorile pentru susceptibilităţi specifice în S.I. se obţin înmulţind valorile din sistemul C.G.S. cu $4\pi/1000$.

In literatura de specialitate mineralogică, apărută pînă în ultimii ani, sînt păstrate valorile susceptibilităţilor specifice date în sistemul de unităţi C.G.S.

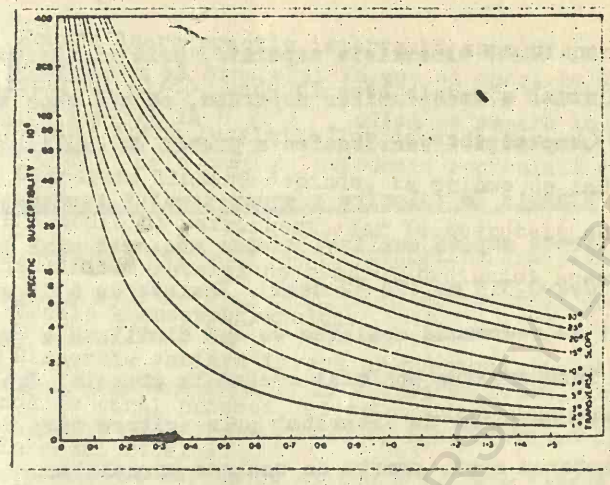


Fig.4. Curbele de calibrare ale separatorului izodinamic Frantz

Toate substanţele folosite aveau granulaţia între 0,2-0,315 mm, (72-52 mesh)

Aplicaţiile calibrării

In Fig.4 sînt reprezentate grafic susceptibilităţile specifice funcţie de intensitatea curentului în amperi, la diferite valori, ale pantei transversale, 1^0, 2^0, 3^0, 5^0, 7^0, 10^0, 15^0, 20^0, 25^0 şi 30^0.

Curbele din Fig.4 permit rezolvarea următoarelor probleme:

1. Cunoscînd susceptibilitatea specifică mineralului care trebue separat şi impunînd o anumită valoare pentru unghiul pantei transversale, alimentarea electromagnetului se va face cu un curent al cărei intensitate se citeşte pe abcisa graficului.

O tabelă cu susceptibilităţi specifice ale mineralelor asociată Fig.4 permite să se programeze separatorul pentru separarea diferitelor minerale prezente într-o probă.

2. Odată mineralele separate, prin cîntărirea la balanţă analitică a fracţiunilor separate, se pot face aprecieri asupra compoziţiei cantitative a probei de analizat.

Exemple de folosire a separatorului izodinamic

Proba supusă analizei trebue măcinată pînă la granulaţia de 0,2-0,315 mm (72-52 mesh). Inainte de a fi supusă separării se recomandă spălarea cu apă distilată a granulelor, pentru îndepărtarea prafului aderat la granule. Spălarea se face într-un pahar de laborator prin agitare timp de 20 sec. şi decantarea apei, urmată de uscarea granulelor.

Magnetitul şi urmele de fier provenite din piuliţa în care a avut loc sfărîmarea probei trebuesc în prealabil îndepărtate cu un magnet învelit în hîrtie pentru a împiedica blocarea polilor electromagnetului cu astfel de materiale.

1. Separarea unui mineral dintr-un grup de minerale a unei roci eruptive.

Să presupunem că o rocă eruptivă conţine mineralele A, B, C şi D., în ordinea descreşterii susceptibilităţilor lor magnetice. Se cere să separăm mineralul C pur. O probă de 1 cm^3 de pulbere, este folosită pentru încercări.

Pulberea este făcută să treacă, în mod repetat prin separator, mărind intensitatea curentului cu cantităţi mici, pînă ce mineralul C apare în concentratul magnetic. Intensitatea curentului este în continuare mărită pînă ce mineralul C nu mai apare pe partea nemagnetică a separatorului.

In acest fel se stabileşte intervalul de susceptibilitate magnetică a mineralului C.

Să presupunem că mineralul începe să apară la 0,64 A . . şi că dispare complet la 0,72 A . , adică se separă în intervalul 0,64-0,72 A . . Ca o regulă, extremele reprezintă granule cu incluziuni sau granule combinate.

Vom obţine o separare bună îndepărtînd fracţiunea magnetică de pînă la 0,66 A . şi fracţiunea nemagnetică de la 0,7o A .

Concentratul magnetic de la ultima separare, trebue să conţină mineralul pur, C. Dacă totuşi, sînt prezente impurităţi, ultimele separări se repetă de cîteva ori, cu o viteză foarte mică de trecere prin separator.

Dacă totuşi mineralul nu este suficient de pur, el este mojarat la o granulaţie cevа mai mică şi separarea magnetică repetată.

2. Separarea constituenţilor unei roci pentru a determina cantităţile de diferiţi constituenţi

In condiţii favorabile, cînd este posibilă separarea diferiţelor faze în stare pură, procente în greutate de diferiţi constituenţi, pot fi determinate după separări magnetice. După mojarare, proba trebue trecută prin sită şi fiecare fracţiune trebue separată independent. Este important de a îndepărta fracţiunile cele mai fine, praful şi fracţiunea cea mai grosieră. Din cauză că unele minerale se mojarează mai uşor decît altele, toate fracţiunile trebuesc separate şi cîntărite, dacă trebue să determinăm proporţiile adevărate care se găsesc în rocă. Precizia unei astfel de analize nu este prea mare însă metoda este mult mai rapidă decît alte metode de analiză volumetrică şi de aceea este foarte utilă atunci cînd gradul de precizie este acceptabil.

3. Separări de minerale sub forma de concentrate de minerale grele, din nisipuri, din roci şi din reziduile insolubile ale calcarelor

Dacă se cere să separăm un anumit mineral dintr-un concentrat de minerale grele sau din rezidii insolubile, procedeul este acelaşi cu cel descris la punctul 1, separarea unui mineral dintr-o rocă eruptivă. Separarea este însă mult mai dificilă din cauză că granulele de minerale provin din surse diferite şi prin urmare au compoziţii diferite şi deci şi susceptibilităţi magnetice diferite. Pentru a putea face o identificare rapidă a mineralelor prezente, concentratele de minerale grele sînt iniţial separate în şase fracţiuni magnetice. Cîteva perechi de minerale care pot fi uşor confundate prin examinare la microscop se separă în fracţiuni magnetice diferite. De ex. cloritoidul de culoare verde poate fi uşor confundat cu hornblenda sau cu cloritul. Insă cloritoidul verde se separă întotdeauna în fracţiunea mai magnetică.

In tabela 4 este dată distribuţia mineralelor în fracţiunile separate din concentrate de minerale grele.

Datele din tabelă sînt numai orientative deoarece sînt date poziţiile normale ale mineralelor care se găsesc frecvent în fracţiunile magnetice.

In anumite studii geologice, se cere să determinăm dacă un anumit mineral este sau nu prezent în proporţie de o granulă la 10.000 granule.

Prin examinarea unei anumite fracţiuni separate magnetic, se pot atinge concentraţii de 100 de ori mai mari în mineralul căutat. In timp ce o granulă la 10.000 granule nu poate fi uşor

TABELA 4

Mineralele grele din rocile sedimentare, aranjate în grupe după susceptibilitățile lor magnetice

Panta transversală 20°				Panta transversală 5°	
A puternic magnetice	B Magnetice la 0,4 A	C Magnetice la 0,8 A	D Magnetice la 1,2 A	E Magnetice la 1,2 A	F Magnetice la 1,2 A
magnetite	Ilmenit	Hornblendă	Diopsid		Zircon
Pyrohotite	Granat	Hypersten	Tremolit	Sphen	Rutil
	Olivină	Augit	Enstatit	Apatit	Anatase
	Cromit	Actinolit	Spinel	Andaluzit	Brukit
	Cloritoid	Staurolit	Staurolit	Monazit	Piritâ
		Epidot	Muscovit	Xenotine	Topaz
		Biotit	Zoisit		Fluorină
		Clorit	Clinozoizit		Kyanit
		Turmalină (neagră)	Turmalină		Silimanit
					Anhidrit
					Beril

BCU "Lucian Blaga" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

observată la microscop, o granulă la 100 granule aproape sigur va fi găsită.

4. Concentrate magnetice din nisipuri și roci sedimentare

In studiile stratigrafice de sedimente, pentru a determina sursa sau sursele de sedimente, trebuesc examinate concentrate de minerale grele. O separare cu ajutorul lichidelor grele necesită cel puțin o oră, în timp ce o separare pe baza proprietăților magnetice, a patru fracțiuni, necesită numai 5 minute.

5. Separări de sulfuri

Separatorul izodinamic se pretează la separări de sulfuri, în special separarea sulfurilor de plumb și zinc. Sphaleritul care conține fier poate fi separat de galenă și pirită. Molibdenitul poate fi separat de alte minerale pe cale diamagnetică.

6. Separarea magnetitului din roci și din minereuri de fier

Magnetul trebue adus în poziție verticală. Polii magnetului sînt acoperiți cu o foaie de hîrtie lipită bine cu Scotch. Proba care conține magnetit este trecută prin separatorul alimentat cu curent de intensitate mică. Magnetitul rămîne lipit de foaia de hîrtie în timp ce proba trece prin separator și este colectată într-unul din cele două containere. In felul acesta se obține un concentrat de magnetit pur și un concentrat care nu conține deloc magnetit. In fracțiunea care conține magnetit cîteva granule din alte minerale pot fi reținute printre granulele de magnetit. Magnetitul este ușor îndepărtat din separator prin întreruperea curentului de alimentare a electromagnetului,

apoi poate fi purificat prin trecerea din nou prin separatorul alimentat cu un curent de intensitate ceva mai mică. In felul acesta, concentratul în magnetit poate fi repede purificat de alte granule de minerale prezente în probă.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

B I B L I O G R A F I E

Dobrescu Luigi - Prepararea substanţelor minerale utile Acad.R.S.R.Bucureşti, 1978.

Flinter B.H. - Magnetie separation of some alluvial minerals in Malaya. The American Mineralogist, 44, 738-751 (1959)

Frantz S.G. - Frantz isodjnamie magnetie separator An outstanding research tool for the mineral investigator.

Gandin A.M. and Rush Spedden H - Magnetie separation of sulphide minerals. American Institute of Mining and Metallurgical Engineers. Technical Publication No.1549. Ianuary 1943

Hess H.H. - Notes on operation of Frantz isodynamic magnetie separator. Princeton University 1966.

McAndrew J. - Calibration of a Frantz Isodynamic Separator and its Application to mineral Separation. The Australasian Institute of mining and Metallurgy nr.181. March 1957.

Treibor I. - Prelucrarea materialelor mineralogice şi petrografice. Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1967.

BCU IAŞI / CENTRU VECHI

Cap 2

3. ANALIZA SPECTROGRAFICA

Analiza spectrală este una dintre metodele fizice prin care se determină compoziţia chimică a substanţelor. Ea se bazează pe studiul spectrului de emisie al substanţei studiate. Pe baza spectrului probei de analizat se poate stabili compoziţia atomică şi moleculară a materialului care se studiază.

Analiza spectrală are o serie de avantaje faţă de celelalte metode chimice de analiză.

Analiza spectrală se remarcă printr-o sensibilitate foarte mare. Cu ajutorul ei se pot determina diferitele elemente chimice în cantităţi de milionimi de miligram. Pentru aceasta, este suficientă o cantitate mică de substanţă, în care, pe baza spectrului de emisie, se pot determina, în acelaşi timp, aproape toate elementele chimice.

Durata unei analize spectrale este de numai cîteva minute ceea ce permite să se urmărească variaţia compoziţiei unui anumit compus în timpul procesului de fabricare al său.

Laboratorul spectral nu are nevoie de reactivi chimici scumpi sau deficitari. In cazul metodelor fotografice, sînt necesari reactivi fotografici obişnuiţi. In cazul metodelor vizuale şi fotoelectrice, nu este nevoie de loc de reactivi chimici.

In privinţa preciziei, analiza spectrală este superioară celei chimice, în cazul determinării concentraţiilor mici de substanţă şi este cu puţin inferioară în cazul determinării concentraţiilor mari.

3.1. Noţiuni teoretice elementare

Orice radiaţie spectrală este caracterizată de o modificare sinusoidală a mediului în care se propagă.

Această oscilaţie este definită prin perioada sa T sau prin frecvenţa $\gamma = 1/T$ şi prin amplitudinea sa. (a)

Lungimea de undă a unei radiaţii în vid este:

$\lambda_0 = c.T = \frac{c}{\gamma}$ unde c este viteza luminii $c = 3.10^{10}$ cm/s.

Se numeşte număr de undă reciproca lungimii de undă

$\bar{\gamma} = 1/\lambda_0$ $cm^{-1} = \gamma/c$.

Lungimile de undă se exprimă în angstroni Å sau în $m\mu$

$$1 \text{ Å} = 10^{-1} m\mu = 10^{-4} \mu = 10^{-10} \text{ m}$$

După teoria lui Bohr atomul este format dintr-un nucleu în jurul căruia electronii sînt repartizaţi pe diferite nivele energetice. Sub influenţa unei excitaţii, electronul trece de pe o traiectorie stabilă pe o alta, în timp ce energia se variază cu dW. Revenind pe orbita iniţială, electronul eliberează această energie sub forma unei radiaţii electromagnetice după relaţia stabilită de Planck

$$dW = h\gamma_0$$

h - constanta lui Planck egală cu $6{,}6625.10^{-34}$ j.s.

γ_0 - frecvenţa radiaţiei în vid.

Ecuaţia permite determinarea lungimii de undă λ_0, dacă se ia în considerare că frecvenţa radiaţiei $\gamma_0 = c/\lambda_0$

Energia electronului în starea sa stabilă a fost calculată cu relaţia:

$$W = -\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

unde:

m - este masa electronului

e - sarcina electrică a electronului

h - constanta lui Planck

n - un număr întreg pozitiv

Inlocuind

$$R = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3 c}$$ (constanta lui Rydberg)

se obţine:

$$W = -\frac{R h c}{n^2}$$

In general, există emisie de radiaţii atunci cînd energia unui electron trece de la valoarea W_2 (orbita n_2) la valoarea W_1 corespunzătoare orbitei staţionare W_1.

Dacă electronii de pe orbita staţionară n_1 transportaţi prin excitaţie pe orbitele n_2, n_3 ... n_1 revin pe orbita n_1, energia pe care o eliberează, se traduce prin emisia unei serii de linii spectrale.

Frecvenţa ν a fiecărei linii spectrale este dată de relaţia:

$$\nu = \frac{W_2 - W_1}{h} = \frac{\Delta W}{h}$$

$$\nu = Rc\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$, numărul de undă care corespunde lui $\bar{\nu} = \nu/c$, este:

$$\bar{\nu} = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

Această formulă a fost determinată experimental de Balmer în 1885 pentru atomul de hidrogen.

Dacă $n_1=2$ şi $n_2=3;4,5$ se obţine seria de linii spectrale descoperite de Balmer în spectrul vizibil:

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\bar{\nu} = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \qquad (n_2 > 2)$$

$R = 109677{,}6\ cm^{-1}$ (constanta lui Rydberg pentru hidrogen)

Mai tîrziu au fost descoperite şi alte serii spectrale pentru hidrogen. In ultraviolet seria lui Lyman:

$$\bar{\nu} = R\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \qquad (n_2 > 1)$$

Seria lui Paschen, în infraroşu:

$$\bar{\nu} = R\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \qquad (n_2 > 3)$$

Seria lui Brackett, în infraroşu:

$$\bar{\nu} = R\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \qquad (n_2 > 4)$$

Seria lui Pfund:

$$\bar{\nu} = R\left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \qquad (n_2 > 5)$$

Trecerile în starea normală se numesc de "rezonanţă" iar liniile spectrale corespunzătoare se numesc linii de rezonanţă.

Pentru alte elemente, Ritz şi Rydberg au propus formule asemănătoare:

$$\bar{\nu} = A - \frac{R}{(n+\mu)^2} \qquad \text{sau încă,}$$

$$\bar{\nu} = A - \frac{R}{(n+\mu+\delta/n)^2}$$

unde μ şi δ sînt factori de corecţie funcţie de atom şi întotdeauna inferiori unităţii. A este o constantă care reprezintă limita de convergenţă a lui $\overline{\nu}$ cînd n creşte indefinit.

Aceste formule permit să se pună în evidenţă seriile de linii spectrale ale elementelor.

3.2. Aparate

In capitolul care urmează sînt arătate schematic cîteva aparate folosite în analiza elementelor urmă. Practic o instalaţie spectrografică cuprinde:

1. Sursa de excitare: flacără, arc, scînteie

2. Aparatul dispersiv: spectrograf cu prismă de cuarţ, sau cu reţea

3. Aparate de studiu al liniilor spectrale: comparator de spectre, microfotometru.

4. Un anumit număr de accesorii: electrozi, material fotografic, accesorii optice etc.

3.2.1. Surse de excitare

Alegereaunei anumite surse de excitare este de primă importanţă la punerea în valoare a oricărei metode spectrografice. Dacă sursa de excitare nu este bine aleasă rezultatele obţinute sînt puţin precise, puţin exacte şi adeseori nu sînt în stare să excite elementele care trebuesc cercetate.

O sursă de excitare trebue să îndeplinească următoarele condiţii:

1. Să excite liniile tuturor elementelor care interesează

2. Să procure condiţii de excitare constante într-o perioadă de timp care corespunde timpului de excitare a probei.

3. Să păstreze condiţii de excitare reprezentabile de la o probă la alta.

4. Să comunice intensitate suficientă liniei pentru a realiza limita de detecţie cerută.

5. Să dea un fond spectral cît mai scăzut.

6. Să permită o vaporizare a probei, uniformă şi reproductibilă.

Nici o sursă spectrală nu este capabilă să îndeplinească toate aceste condiţii; trebue făcut un compromis. De ex. limitele de detecţie sînt în principal dependente de raportul intensitatea liniei la intensitatea fondului spectral, şi prin urmare detectarea concentraţiilor foarte scăzute cere o sursă care să producă o linie foarte intensă pe un fond scăzut. Pentru măsurătorile cantitative de precizie, la concentraţii mai ridicate, uniformitatea şi reproductibilitatea excitării şi vaporizării sînt factorii cei mai importanţi.

In practica analizei spectrale se folosesc ca surse de excitare flacăra şi descărcări sub forma de arc sau de scînteie. Temperatura descărcărilor electrice este suficientă pentru a aduce în stare de vapori orice compuşi chimici, pentru a descompune aceşti compuşi în atomi şi pentru a-i excita.

Flacăra

Flăcările sînt, din punct de vedere spectral surse termice de excitare de energie relativ slabă. Temperatura lor variază între 1500°C şi 3000°C fiind funcţie de combustibilul

utilizat. Din cauza energiilor lor de excitare scăzute, flăcările pot excita elementele cu potenţial mic de excitare, adică în special metalele alcaline şi metalele alcalino-pământoase.

Metoda injectării probei în flacără limitează aplicaţiile acestei surse la soluţii sau la probe care pot fi repede dizolvate. Flăcările sînt surse stabile şi reproductibile care sînt capabile să rezolve multe probleme analitice.

Arcul de curent continuu

Un arc de curent continuu poate fi obţinut cu uşurinţă - dacă există o sursă de curent continuu cu tensiunea de 110-220 V şi cu o putere de 1-2 KW.

Pentru obţinerea curentului continuu se foloseşte de cele mai multe ori, un curent alternativ. După redresarea acestuia se obţine un aşa numit curent pulsator, care are mereu acelaşi sens, dar variază periodic ca intensitate. Cînd există pulsaţii, intensitatea curentului în intervalul dintre semiperioade este egală cu zero şi arcul se poate stinge cu uşurinţă.

Pulsaţiile curentului pot fi micşorate cu ajutorul unui stabilizator. In cazul cel mai simplu se poate confecţiona un stabilizator constînd din condensatoare (C) şi dintr-o bobină de şoc (L) o inductanţă, calculată pentru o putere de 1-2 KW.

In loc de bobină de şoc se poate utiliza înfăşurarea unui transformator cu putere corespunzătoare. Bateria de condensatoare electrolitice (C) se conectează în paralel cu sursa de curent redresat, iar bobina de şoc L se conectează în serie după condensatoare. In consecinţă variaţia curentului în timp va fi mai puţin bruscă.

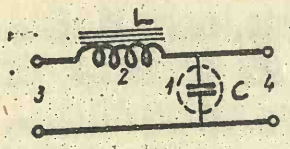


Fig.5 Schema stabilizatorului pentru alimentarea unui arc de curent continuu

Un arc stabilizat în modul acesta se amorsează cu uşurinţă la curenţi slabi.

Schema de principiu a unei instalaţii de alimentare a electrozilor cu un arc de curent continuu este dată în fig.6, curentul poate fi variat cu reostatele R_1 şi R_2 de la 2 la 15 A. Inductanţa L are rolul de a stabiliza descărcarea. Parametrii curentului continuu sînt controlaţi de ampermetrele A_1 şi A_2 şi de voltmetrul V.

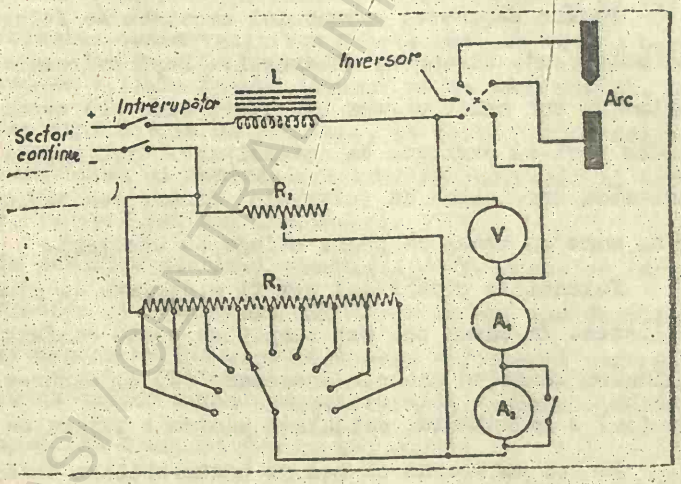


Fig.6 Alimentarea arcului cu curent continuu

Arcul de curent continuu este una dintre cele mai bune surse pentru analiza spectrală calitativă şi semicantitativă.

El se remarcă prin marea sensibilitate a determinării

majorității elementelor chimice. Liniile spectrale ale multor metale apar în arc chiar cînd conținutul lor în probă este de 10^{-6} %.

Arcul de curent continuu este folosit cu succes la analiza diferitelor probe rău conducătoare de electricitate, în special pentru analiza rocilor, minereurilor și mineralelor în studiile geologice.

Arcul de curent alternativ de înaltă tensiune

Schema de principiu cuprinde un transformator T (220/5000 v) o reactanță L și o rezistență R.

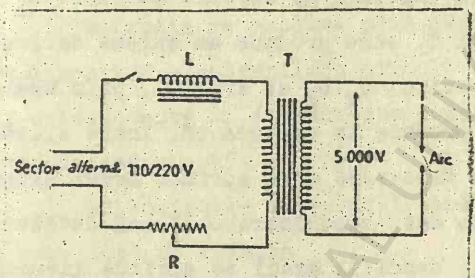


Fig.7 Arc de curent alternativ

In comparație cu arcul de curent continuu, această sursă prezintă o stabilitate mai bună, încălzirea electrozilor și fondul spectral sînt mai slabe și există o răcire a electrozilor în timpul perioadei de excitare. Din aceste motive acest arc este folosit la analiza soluțiilor.

Arcul intermitent

Pentru a evita încălzirea electrozilor, s-a imaginat ca arcul să fie întrerupt periodic, cu reaprindere automată întreruperea se realizează cu ajutorul unui întrerupător rotitor

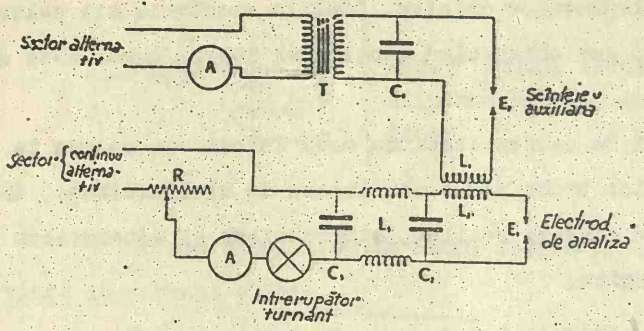


Fig.8 Arc intermitent

iar reaprinderea cu scînteie de înaltă frecvenţă.

Schema de principiu cuprinde un circuit oscilant C_1 L_1 alimentat de transformatorul T, care produce un curent de înaltă frecvenţă care trece în circuitul C_2 L_2 al arcului, prin transformatorul Tesla L_1 L_2. Se produce în permanenţă, între electrozii E_1 o scînteie de înaltă frecvenţă care aprinde arcul alimentat de la sector, de fiecare dată cînd întrerupătorul rotitor închide circuitul. In aceste condiţii arcul se aprinde intermitent.

Se poate regla frecvenţa aprinderii (de la 1 la 10 sec) de asemenea şi durata fiecărui arc elementar (20 la 200 milisecunde). Arcul poate fi alimentat cu curent continuu sau cu curent alternativ. Are o foarte bună luminozitate şi o bună stabilitate.

Scînteia electrică

Schema de principiu a unui generator de scînteie nu se deosebeşte esenţial de aceea a arcului. Scînteia este o descărcare intermitentă între doi electrozi aflaţi la înaltă tensiune (8000-25000 V), realizînd temperaturi de 10000-30000°K. Diferenţa de potenţial foarte mare favorizează starea de ionizare a atomi-

lor, spectrul obţinut este o suprapunere a spectrelor atomilor şi a ionilor rezultaţi din atomi respectivi.

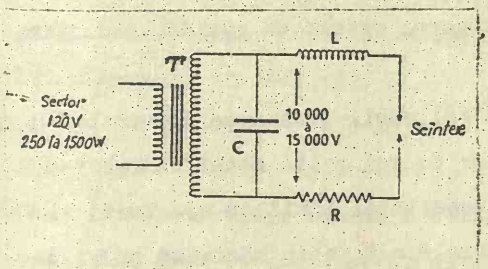


Fig.9 Generator de scînteie

Descărcarea este foarte scurtă şi oscilantă, mai mult sau mai puţin amortizată, după caracteristicile circuitului.

Scînteia se produce prin descărcarea unui condensator C în circuitul electrozilor, circuit care cuprinde o rezistenţă R şi o inductanţă L. Acesta este principiul scînteii condensate "condensed spark".

Intensitatea curentului care străbate spaţiul descărcării este dată de relaţia

$$I = V\sqrt{\frac{C}{L}}$$ în care:

I - este intensitatea curentului în amperi

V - tensiunea în volţi

C - capacitatea consensatorului în farazi

L - valoarea inductanţei în Henny

Relaţia arată că mărind tensiunea de lucru şi capacitaten circuitului, se măreşte intensitatea curentului, acesta reprezentînd elementul esenţial care o deosebeşte din punct de vedere constructiv de arc.

Principial, una din deosebirile care există între arc şi scînteie, constă în faptul că în scînteie, înalta tensiune

imprimă electronilor energii mari; care, ciocnind moleculele şi atomii întîlniţi îi aduc în situaţia de a expulza cuante de mare energie, ajutînd la propagarea extrem de rapidă, a descărcării, între electrozi.

Presiunile de vapori mai mici, ionizarea importantă a atomilor, repartizarea atomilor pe mai multe stări energetice proprii, duc la diminuarea intensităţii liniilor spectrale şi fac din scînteie o sursă spectrală mak puţin adecvată analizelor calitative. In plus, lărgirea mai mare a liniilor spectrale faţă de arc, datorită temperaturii şi presiunii ridicate realizată de explozii, împiedică determinarea precisă a lungimilor de undă şi deci a unei analize calitative corecte. Analiza calitativă este împiedicată şi de prezenţa în scînteie a unui fond datorat recombinărilor şi a spectrului componentelor aerului.

C o n c l u z i i

1. Flăcările, datorită puterii lor slabe de excitare sînt rezervate cazurilor particulare, dozării elementelor cu potenţial de excitare scăzut (metale alcaline şi metale alcalino-pămîntoase în soluţii); din această cauză arcul şi scînteia rămîn procedeele de excitare cele mai folosite.

2. Arcul de curent continuu datorită faptului că prezintă o sensibilitate de detecţie excepţională este folosit în special la analiza calitativă a elementelor urmă+ folosirea sa în analiza cantitativă cere un control permanent al funcţionării sale, datorită încălzirii puternice a electrozilor.

Din această cauză nu se întrebuinţează la analiza materialelor cu puncte scăzute de topire datorită faptului că electrozii se încălzesc puternic şi se topesc. Este recomandat la

analiza calitativă şi cantitativă a metalelor cu punct ridicat de topire, la analiza substanţelor rău conducătoare de electricitate ca: stinla, produse ceramice, zgure, pulberi de minerale, minereuri şi roci etc.

Se lucrează cu 3-15 A . Distanţa dintre electrozi fiind între 2-5 mm. Deoarece anodul se încălzeşte mult mai puternic decît catoda, anodul trebuie să conţină proba de analizat. Cînd avem de analizat un metal, cu excepţia Ag sau a cuprului, obligator metalul va fi anod (+).

Reproductibilitatea în arcul de curent continuu este de ± 10-20%, deci foarte bună pentru analiza în urme. Analiza cantitativă în arc de curent continuu este limitată la pînă la 1% în elementul de dozat deoarece ± 10-20% procente relative ar duce la o eroare prea mare.

3. Arcul de curent alternativ prezintă avantajul că cei doi electrozi fiind la fel de puternic încălziţi, nu se obţin cavităţi adînci în electrozi. şi iau naştere mai puţine picături de material topit, decît în arcul de curent continuu. De aceea reproductibilitatea este mai bună. In schimb sensibilitatea detecţiei este ceva mai slabă decît în arc de curent continuu

Se foloseşte arcul de curent alternativ cînd avem doi electrozi din acelaşi material.

4. Scînteia este mai puţin sensibilă decît arcul de curent continuu însă prezintă o foarte bună reproductibilitate.

Cea mai bună reproductibilitate se obţine la scînteia de înaltă tensiune (±2-5% relative) La scînteia de joasă tensiune reproductibilitatea este de 5-7% relative. La scînteia de înaltă tensiune, tensiunea este suficientă pentru a străpunge

stratul de aer (la presiunea atmosferică, pentru străpungerea electrică a unui strat de aer de 1 mm grosime este necesară o tensiune de circa 3000 V), pe cînd la scînteia de joasă tensiune, tensiunea nu poate trece de la un electrod la celălalt. De aceea pentru aprindere se foloseşte o scînteie auxiliară Tesla.

Interacţiunile elementelor în scînteie sînt mai reduse decît în arc, nu iau naştere topituri şi adînciturl în electrozi. Materialul este îndepărtat iniform sub formă de vapori, nu sub formă de picături, de aceea reproductibilitatea este mult mai bună decît în arc.

Cînd se lucrează cu valori mari ale capacităţilor, se obţin spectre foarte intense, cu fond clar şi cu reproductibilitate foarte bună. La valori mai mici ale capacităţilor, intensitatea spectrului este mai mică şi nu se obţine fond.

Fără folosirea inductivităţii se obţine o scînteie puternică cu reproductibilitate foarte bună. La folosirea inductivităţilor, cu cît creşte inductivitatea cu atît se micşorează tăria scînteii.

5. La alegerea sursei de excitare în primul rînd trebue ţinut seama de proprietăţile probei de analizat. Analiza probelor solide bune conductoare de curent este posibilă atît în arc cît şi cu ajutorul scînteii. Probele rău conducătoare de electricitate se analizează în arc de curent continuu.

Pentru a determina compoziţia probelor cu dimensiuni mici şi a materialelor uşor fuzibile se foloseşte scînteia.

Lichidele se analizează atît în arc cît şi în scînteie. Analiza gazelor se face cu scînteie.

Liniile spectrale ale metalelor apar bine atît în arc cît şi în scînteie. Spectrele halogenilor, sulfului, carbonului şi în general ale elementelor greu excitabile se obţin mai bine în scînteie.

Dacă proba conţine un procent mic dintr-un element, diferenţa de concentraţie se observă mai uşor în arc. In cazul cînd concentraţia elementelor în probă este ridicată, sensibilitatea în privinţa concentraţiei este mai mare dacă se foloseşte ca sursă de excitare scînteia.

Alegerea sursei de excitare mai depide şi de domeniul spectrului în care se lucrează. De ex., determinarea fosforului şi a siliciului, în domeniul vizibil, se face mai bine în scînteie. In domeniul ultraviolet al spectrului, siliciul şi fosforul se analizează mai bine în arc.

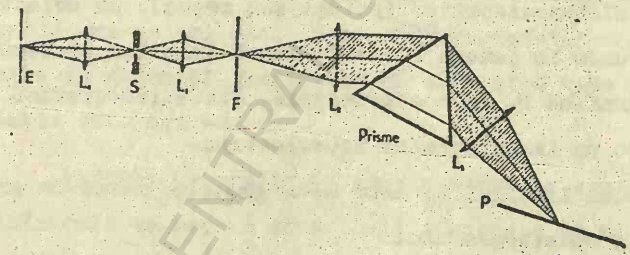


Fig.10 Principiul spectrografului

BCU IAŞI / CENTRA UNIVERSITARĂ

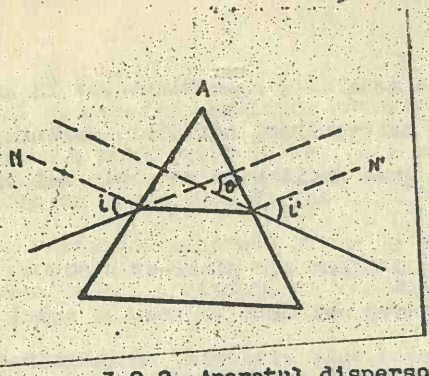


Fig.11

3.2.2. Aparatul dispersor

Sistemele optice, analizoarele de radiaţii spectrale folosesc sau dispersia printr-o prismă sau difracţia printr-o reţea.

Un spectrograf (fig.10) conţine o fantă F a cărei deschidere este reglabilă de la 1 la 1000 μ şi care lasă să treacă lumina incidentă care vine de la electrozi S, printr-un dispozitiv de proiecţie a sursei pe spectrograf, lentila L_1, colimatorul L_2, un sistem dispersor (prismă sau reţea), un obiectiv de focalizare L_3 unde în camera foto se formează imaginea spectrului pe flaca fotografică P. In spectrometrie, flaca fotografică este înlocuită cu un înregistrator fotoelectric.

Rolul lentilei L_1 este de a proecta sursa de excitare pe fanta F a spectrografului.

Fără a intra în teoria acestor aparate, este necesar să studiem, foarte pe scurt caracteristicile acestor aparate dispersive.

1. Dispersia. Dacă se consideră două radiaţii de lungimi de undă foarte apropiate, λ_1 şi λ_2 şi care fac la ieşirea din prismă un unghi de θ, se numeşte dispersie unghiulară raportul $D=d\theta/d\lambda$. (Fig.11).

Pentru lucru practic importantă este dispersia liniară dată de raportul $dl/d\lambda$ unde dl este distanţa între liniile a căror diferenţă între lungimile lor de undă este $d\lambda$

Dispersia liniară depinde, la prisme de indicele de refracţie a mediului refringent, iar la aparatele cu reţea, de numărul de linii a reţelei de numărul ordinului spectral şi de distanţa focală a spectrografului.

Dispersia variază invers proporţional cu pătratul lungimii de undă în cazul prismei, şi este independentă de lungimea de undă în cazul reţelei.

In practică se foloseşte reciproca dispersiei liniare $d\lambda/dl$; unităţile sînt în acest caz Å/mm cu cît raportul $d\lambda/dl$ are valoare mai mică cu atît este mai bună puterea de rezoluţie a spectrografului. La prismă, la lungimi de undă mici, dispersia reciprocă are valori mici, deci spectrografele cu prismă pot fi folosite în domeniul lungimilor de undă mică unde puterea lor de rezoluţie este maximă.

Puterea de rezoluţie este puterea pe care o are un sistem dispersiv să separe două linii spectrale şi să le indice separat în spectru.

Puterea de rezoluţie R este dată de raportul $R = \lambda/\Delta\lambda$ unde $\Delta\lambda$ este distanţa în Å, dintre două linii care sînt încă clar despărţite.

Intr-un spectrograf cu prismă dacă e_1 şi e_2 sînt lungimile maxime şi minime parcurse în prismă, de fasciculul luminos, puterea de rezoluţie R, este dată de relaţia

$$R_p = \frac{\lambda}{d\lambda} = (e_1 - e_2)\frac{dn}{d\lambda}$$ unde n este indicele de

refracție. Se poate neglija e_2, relația devine

$$R_P = e\frac{dn}{d\lambda}$$

e fiind lungimea bazei prismei.

In cazul spectrografelor cu prismă se poate mări puterea de rezoluție alegînd convenabil natura prismei $(dn/d\lambda)$ sau întrebuințînd mai multe prisme. Există o deosebire între puterea de rezoluție teoretică și puterea de rezoluție practică, din cauză că lărgimea fantei nu poate fi făcută infinit de mică. Pentru a obține o linie spectrală trebue lucrat cu o lărgime cît se poate de mică de fantă, însă apsre o lățire suplimentară datorită granulației emulsiei fotografice.

La rețea puterea de rezoluție R_G este dată de relația

$$R_G = m.N$$

unde N este numărul de linii pe mm, iar m este ordinul spectral. Pentru o rețea cu 651 linii/mm și la ordinul spectral m=1, lățimea rețelei fiind de 70 mm

$$R_G = 651 \times 70 = 45570$$

Pentru o anumită lungime de undă, de ex. 3000 Å pentru rezoluție $d\lambda$ este

$$d\lambda = \frac{\lambda}{R_G} = \frac{3000}{45570} = 0,07 \text{ Å/mm}$$, deci, la 3000 Å vor fi separate teoretic două linii aflate la o distanță de 0,07 Å. Puterea de rezoluție practică, pentru rețeaua de 651 linii/mm este însă de 0,1 Å în ultraviolet și de 0,15 Å în vizibil, pentru spectrograful cu rețea plană PGS-2

Domeniul de lucru. In domeniul undelor electromagnetice, domeniul de lucru este limitat de transmisia diferitelor medii optice, de lentile, la prismă de materialul prismei, adică de puterea de transmisie a prismei.

La rețea, fiecare rețea are un anumit unghi caracteristic, un anumit domeniu unde rețeaua lucrează cel mai eficace.

Acest domeniu se numește "blaze", iar unghiul de "blaze" prezintă un maximum de intensitate.

De exemplu dacă o rețea care are unghiul de "blaze" 5,6° la 3000 Å, este folosită în domeniul 5000 Å, spectrul obținut va fi mai puțin intens. Pentru domeniul 5000 Å vom folosi o rețea cu un număr mai mare de linii pe mm 1302 linii/mm, a cărui unghi "blaze" optim este de 210°.

Intensitatea luminoasă este o măsură a intensității spectrului (înegrirea pe placa fotografică). Luminozitatea depinde de deschiderea spectrografului, adică este proporțională cu raportul dintre diametrul obiectivului d, și distanța focală f

$$L \approx \left(\frac{d}{f}\right)^2$$

Nu este egală cu acest raport, datorită pierderilor care au loc prin absorbție și reflecție în spectrograf.

Spectrografe cu prismă

Schema de principiu a unui spectrograf cu prismă este dată în fig.10. Caracteristicile geometrice ale spectrografelor cu prismă sînt impuse de calitățile cerute.

Unghiul de deviație θ al razelor luminoase depinde de indicele de refracție al prismei n, și de unghiul A al prismei; unghiul de deviație este minim pentru o anumită incidență și este

dat de relaţia:

$$\sin \frac{\theta + A}{2} = n \sin \frac{A}{2}$$

Spectrografele sînt reglate pentru ca radiaţia de lungime de undă medie să fie la minimum de deviaţie. Dispersia liniară creşte cu distanţa focală a obiectivului de focalizare L_3 a imaginii spectrului pe placa fotografică (P.); în aceste condiţii, luminozitatea variază în sens invers.

Analiza spectrografică a elementelor urmă necesită un aparat care să prezinte calităţi de dispersie şi de rezoluţii convenabile. Optica trebue să fie din cuarţ pentru a fi transparentă în ultravioletul mediu, între 2300 şi 4500 Å.

Spectrografie cu reţea

Reţeaua de difracţie este constituită dintr-un număr mare de linii trasate paralel pe o suprafaţă plană sau concavă. Se obţine astfel o succesiune de părţi opace şi transparente (reţea prin transmisie) sau opace şi reflectorizante (reţea prin reflexie).

Reţelele dispersează lumina incidentă într-un anumit număr de spectre definite prin ordinul lor m (m=1,2,3); într-o direcţie dată, fluxul difractat este monocromatic.

In fig.12 este dată schema drumului optic în spectrograful cu reţea plană PGS-2.

Spectrograful cu reţea plană este un aparat pentru analiza spectrochimică de emisie şi pentru cercetări spectroscopice în domeniile ultraviolet şi vizibil. Traectul fluxului luminos este arătat schematic în fig.12 şi fig.13.

Fluxul luminos intră prin fanta (4), este dirijat de oglinda (5) către partea inferioară a unei oglinzi mari sferice (10), care reflectă fluxul luminos sub forma de raze paralele către rețeaua plană (13).

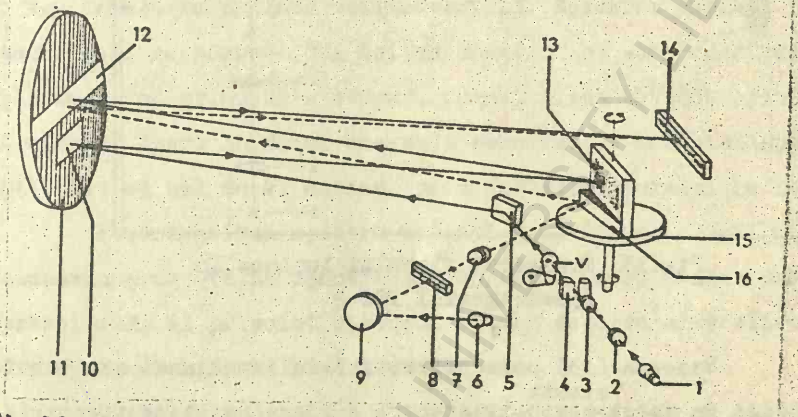


Fig.12. 1. Sursă de lumină 2,3 condenseri 4.Fanto de intrare 5. Oglindă de deviere a fluxului luminos. 6.Lampă pentru ilumina-rea scalei 7.Lentilă pentru proecția scalei 8.Scala lungimilor de undă. 9.Oglindă de deviere pivotantă 10.Parte din oglinda concavă folosită pentru reproducția scalei. 11 Oglindă concavă, f=2 m. 12 Parte din oglinda concavă folosită pentru reproducerea spectrului. 13.Rețea plană de difracție. 14. Planul plăcii spectrale. 15 Masă rotitoare pentru rețea. 16 Oglindă plană

Ajuns la rețeaua (13) acesta suferă difracția pe trăsăturile ei, după care este reflectat (rețea de reflexie) către partea superioară (12) a oglinzii sferice (11). Oglinda colimatoare (12) de data aceasta focalizează fluxul de raze paralele către placa fotografică (14), aflată deasupra rețelei (13), unde se formează spectrul.

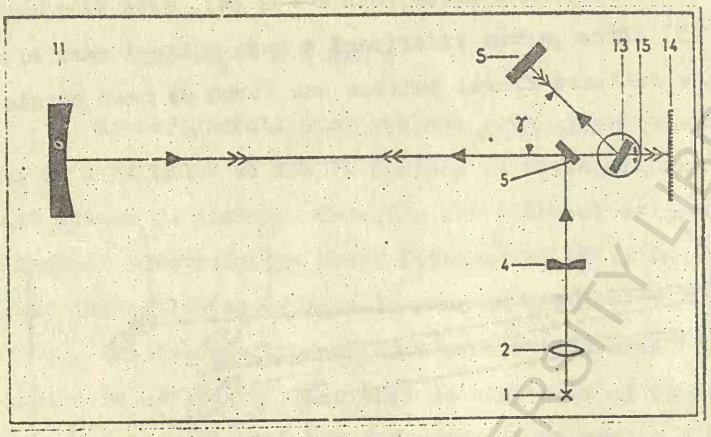


Fig.13 Traiectul fluxului luminos în spectrograful PGS-2

Rețeaua (13) poate fi rotită în jurul unei axe verticale avînd în felul acesta posibilitatea de a aduce pe placa spectrală domeniul spectral urmărit (zona de lungimi de undă urmărită).

Acest montaj prezintă următoarele posibilități de lucru:

1. Dispersia și puterea de rezoluție a spectrografului pot fi variate prin utilizarea diverselor ordine spectrale ale spectrului rețelei, sau prin schimbarea rețelei.

2. Fanta formează imaginea stigmatică în raportul 1:1, astfel că înălțimea spectrului corespunde exact înălțimei fantei.

3. Datorită sistemului de oglinzi acromatice (ceea ce înseamnă că înălțimea spectrului corespunde exact înălțimei fantei) intensitățile sînt independente de lungimile de undă.

4. Cîmpul de formare a imaginii spectrului este aproape plan astfel că nu este necesară încovoierea plăcii fotografice.

5. Liniile spectrale nu sînt frînte; liniile se apleacă însă la rotirea rețelei. Aplecarea liniilor spectrale poate fi compensată prin aplecarea în sens contrar a fantei.

Spectrograful cu rețea plană PGS-2 posedă un dispozitiv suplimentar care permite ca fluxul luminos să fie condus de două ori prin rețea Fig. 12; o parte din fluxul luminos care a suferit difracția prin rețeaua 13 cade pe o oglindă plană care îl reflectă înapoi la rețea, de unde, după o nouă difracție, este din nou trimis la oglinda colimatoare 11. Spectrul obținut pe această cale se numește "al doilea spectru" și este spectrul amplificat "al primului spectru", primul fiind obținut prin drumul simplu. Apare în felul acesta o reeditare a primului spectru amplificat cu cel de al doilea, prin dublarea drumului la rețea

Pentru primul spectru ordinul spectral m=1, deci există o succesiune de ordine spectrale, respectiv un al doilea ordin spectral m=2, al primului spectru, și mai departe al treilea ordin spectral al celui de al doilea etc.

Utilizarea drumului dublu conduce la dublarea dispersiei și la o putere de rezoluție mai bună. Cea mai importantă calitate a drumului dublu este că intensitatea celui de al doilea spectru este apropiată de a primului spectru deși dispersia s-a dublat.

In cel de al doilea spectru, pe lîngă liniile spectrale de ordinul întîi apar concomitent și liniile spectrale ale celorlalte ordine spectrale superioare, ale drumului dublu. Aceste spectre au o intensitate mult scăzută.

3.2.3. Dispozitive de focalizare a sursei pe fanta spectrografului

Dispozitivul de focalizare a sursei pe fanta spectrografului este montat pe un banc optic solidar cu spectrograful. Este

format din una sau mai multe lentile aşezate între sursă şi fanta spectrografului şi trebue să îndeplinească următoarele condiţii:

1. Fanta trebuie să fie bine şi constant luminată în timp.

2. Iluminarea trebuie să fie omogenă încît spectrul să fie reprezentativ pentru sursa de lumină.

3. Să nu fie focalizate numai anumite componente din sursa de lumină. In anumite cazuri speciale, sistemul de focalizare să permită separarea precisă a anumitor componente din sursa de lumină.

4. Să permită utilizarea maximă a intensităţii luminoase a spectrografului.

Dintre diferitele sisteme de focalizare a sursei, pe fanta spectrografului, vom descrie sistemul de iluminare cu imagine intermediară şi sistemul de proiectarea directă a sursei pe fantă.

Proiectarea directă pe fantă

Se face apropiind sursa de fantă, apropiere care face ca cantitatea de lumină ce trece prin fantă să crească.

Pentru determinări cantitative, acest procedeu nu este recomandabil deoarece nu se prinde întregul proces al descărcării luminiscente iar reproductăbilitatea rezultatelor este mai puţin bună.

Metoda prezintă avantaje în analizele de urme unde se cere o sensibilitate mai mare, iar timpul de expunere se micşorează mult. Trebue avut grijă ca la proiectarea directă pe fantă, să fie proiectată mereu aceeaşi porţiune din plasmă.

Sistemul de iluminare cu imagine intermediară

Sistemul de iluminare cu imagine intermediară (fig.14) cu trei condensori are avantajul că o imagine a sursei luminoase se devine vizibilă în afara spectrografului, pe diafragma intermediară ZB. Imaginea intermediară serveşte la centrarea sursei luminoase, la ecranarea anumitor părţi din sursa luminoasă şi la un control continuu al descărcării dintre electrozi.

Lentila acromată cu f=75,8 mm măreşte sursa luminoasă de 3 ori, imaginea ei formîndu-se pe diafragma intermediară rotitoare ZB aflată în spatele lentilei acromate cu f=150 mm. Imaginea intermediară este la rîndul ei mărită de 6 ori pe lentila condensoare cu f=340 mm care este instalată în capul fantei (Spalt).

In felul acesta, pe reţea, sursa luminoasă ajunge mărită de 18 ori.

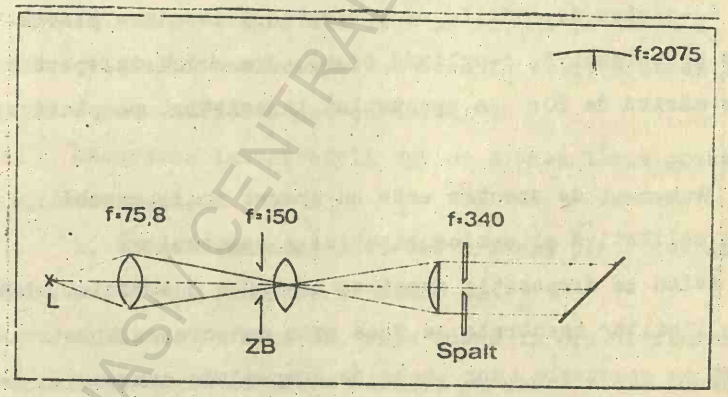


Fig.14. Sistemul de iluminare cu imagine intermediară

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

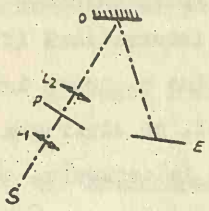


Fig.15 Schema proiectorului de spectre

3.3. Aparatele de studiu al liniilor spectrale

Aparatele accesorii folosite în analiza spectrografică sînt proiectorul de spectre şi densitometru.

Proiectorul de spectre

Este aparatul de proiecţie al cărui principiu este clasic Fig.15. In această figură S este sursa de luminâ, L_1-sistemul de lentile ce determină o iluminare uniformă a plăcii spectrale P, L_2-sistem de lentile ce proiectează imaginea plăcii spectrale pe ecranul E, o-oglindă planâ. Proiectorul de spectre dă o imagine măritâ de 20: a spectrului înregistrat pe placa spectrală.

Proiectorul de spectre este un aparat indispensabil pentru evaluarea calitativă şi semicantitativă a spectrelor.

Avînd la dispoziţie imaginea măritâ a spectrului, identificarea liniilor spectrale se face prin compararea spectrului necunoscut cu spectrele unor probe de compoziţie cunoscută, sau folosind un atlas de spectre.

Metodele analizei spectro-chimice semicantitative permit o evaluare şi o comparare sigură a înegririi liniilor spectrale cu înegririle unor probe de concentraţie cunoscute.

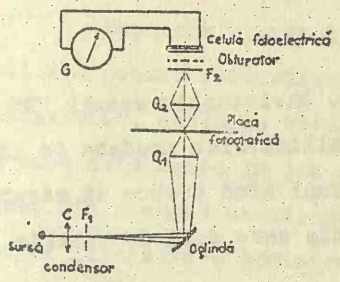


Fig.15 Densitometrul sau fotometrul rapid

Densitometrul sau fotometrul rapid

Densitometrul este aparatul care permite determinarea înegririi sau a densității optice, a liniilor spectrale de pe placa fotografică.

In Fig.15 este dat principiul acestui aparat: un condensor C formează imaginea sursei pe fanta F_1, care lasă să treacă o parte din lumina emisă de sursă , pe placa fotografică P, prin intermediul obiectivului O_1; fluxul luminos care traversează placa fotografică este proiectat pe fanta F_2 aflată înaintea celulei fotoelectrice cu seleniu C.P., a cărui curent electric este măsurat de galvanometrul G

Măsurarea intensității optice a unei linii spectrale se face în doi timpi:

1. Fluxul luminos, care traversează placa fotografică neimpresionată este măsurat și notat cu I_0.

2. Linia de studiat, este adusă în drumul fluxului luminos, fluxul rezultant este măsurat și notat cu I. Densitatea înegririi liniale este dată de relația

$$S = \log \frac{I_0}{I} \qquad (1)$$

Densitometrele sînt prevăzute cu un dispozitiv pe care sînt înscrise trei scări, dispozitiv iluminat de aceeași lampă

cu incandescenţă S.

Cele trei scări sînt:

1. Scara transparenţilor D. Diviziunile scării "D" corespund aproximativ unei diviziuni milimetrice gradate de la 0 la 1000. Ea se foloseşte practic atunci cînd trebue să măsurăm transparenţa în procente, transparenţa este dată de relaţia $D = \frac{I}{I_0}$

D este subunitar

Scara înegririlor "S"

Inegrirea unei linii spectrale se deduce din transparenţa D a liniei prin ecuaţia $S = \log \frac{1}{D} = \log \frac{I_0}{I}$

Prin înegrire se înţelege, logaritmul reciprocei transparenţei măsurate cînd D este scris ca o fracţie zecimală.

Scara transformată "P"

Curba de înegrire a unei amulsii fotografice, Fig.17, este rectilinie numai în domeniul S=0,5 pînă la S=1,8.

Numai în acest domeniu diferenţele de înegrire măsurate, sînt cu adevărat proporţionale cu intensităţile luminoase ale liniilor spectrale. La cantităţi de lumină mai mari sau mai mici, curba de înegrire nu mai este rectilinie.

Pentru a "îndrepta" partea inferioară a curbei de înegrire Seidel a înlocuit $\log \frac{I_0}{I}$ prin expresia $W = \log(\frac{I_0}{I} - 1) = \log(\frac{1}{D} - 1)$ astfel încît domeniul de proporţionalitate între raportul înegrirîlor şi concentraţiei este lărgit pînă la S=0,04

Din acest motiv la densitometru s-a mai divizat şi o a treia scală, pentru care în literatură este adaptată denumirea de scara "W", cu care se poate măsura direct valorile de înegrire.

După cum a arătat experiența, transformarea W poate fi aplicată pentru fotometrarea spectrelor din vizibil. In domeniul ultraviolet, acțiunea transformării W este prea puternică, ceea ce duce la curbarea în jos a curbei de înegrire, adică în sens opus. Din această cauză, pentru studiul spectrelor în ultraviolet se folosește o transformare parțială care este situată între funcția de înegrire S și transformarea W. Această transformare notată cu P este dată de relația

$$P = \frac{1}{2}(S+W) = \frac{1}{2}\left(\log\frac{1}{D} + \log\left(\frac{1}{D} - 1\right)\right) = \frac{1}{2}\log\left(\frac{1}{D^2} - \frac{1}{D}\right)$$

Scara W a fotometrului este înlocuită prin scara P așa că este posibilă o transformare directă fără a folosi tabelele de transformare a înegririlor.

3.4. Accesorii diverse

Un anumit număr de accesorii sînt necesare în analiza spectrografică. Acestea sînt:

1. Cărbuni spectrali.

Proba de analizat, cîteva miligrame de probă, este introdusă fie în electrodul negativ (metoda arcului catodic) fie în electrodul pozitiv (metoda arcului anodic) în ambele cazuri se spectrografiază descărcarea dintre electrozi.

Natura electrozilor este un factor important în arcul de curent continuu. Se întrebuințează fie electrozi din grafit fie din carbon. Dacă din punct de vedere chimic grafitul și carbonul sînt identice, structura lor fizică este foarte diferită: grafitul este cristalizat, carbonul este amorf. In arc electric, aceste două varietăți se comportă diferit: din punct de vedere electric și caloric carbonul este mult mai rău conducător de

căldură şi electricitate decît grafitul. Carbonul se consumă mult mai repede decît grafitul din cauza încălzirii sale. Electrozii B,C,D sînt de preferinţă din grafit, iar electrozii A,E,F din carbon. In acest din urmă caz, forma electrodului cere ca acesta să se consume în acelaşi timp cu substanţa plasată în interiorul lui. De aceea este necesar ca electrozii să fie apropiaţi în mod continuu în timpul combustiei arcului pentru a menţine constantă depărtarea dintre electrozi. Carbonul este mai ales folosit la excitare catodică.

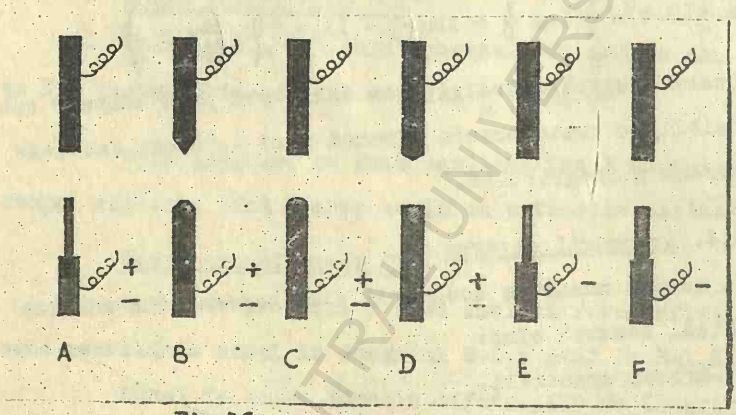


Fig.16

Pentru a da electrozilor de cărbune formele din Fig. 16 se foloseşte un mic strung, echipat cu scule convenabile.

2. Sfărmarea probelor se face de preferinţă în mojare de agat sau de carbură de wolfram. Se folosesc mojare mecanice pentru măcinarea probelor mineralogice, şi o micromoară cu bile din plastic pentru omogenizarea probelor destinate umplerii electrozilor.

3. Echipamentul fotografic: Alegerea plăcilor spectrale se face funcţie de domeniul spectral în care se lucrează. Develo-

parea, fixarea, spălarea, uscarea etc. trebuesc făcute în condiţii riguros controlate.

Proprietăţile generale ale plăcii fotografice

Stratul fotosensibil al plăcii fotografice este format dintr-o peliculă de gelatină special preparată cu cristale fine de halegenură de argint (bromură) uniform repartizată.

Dimensiunile cristalelor variază de la 5μ pînă la cîteva zecimi de micron. De cele mai multe ori cristalii au diametrul de circa 1μ în gelatină. Sub acţiunea luminii în aceste cristale se produce descompunerea moleculelor de bromură de argint şi separarea atomilor de argint, care formează centrii imaginei fotografice latente, încă invizibilă.

Sub acţiunea developanţilor, cristalele de halogenură de argint, care cuprind centrele imaginii latente, se reduc foarte repede în cîteva minute în argint metalic. Cristalele care nu au fost supuse acţiunii luminii, adică cristalele lipsite de centrele imaginii latente se reduc foarte lent.

In ansamblu, primele cristale dau o imagine vizibilă de culoare neagră şi albă, celelalte cristale, în cazul în care se reduc de asemenea într-o oarecare măsură, sub acţiunea developantului, conduc la o imagine voalată şi la o înegrire mai mult sau mai puţin pronunţată pe întreaga placă fotografică.

După developare, trebue să se îndepărteze întreaga cantitate de halogenură de argint neredusă din emulsie, ceea ce se realizează prin dizolvarea ei în fixator (tiosulfat, metabisulfit de sodiu) şi printr-o spălare minuţioasă cu apă.

Modul de formare al "centrilor imaginii ascunse" prezintă încă multe aspecte neclarificate suficient. Totuşi se consideră

că în urma absorbţiei unei cuante de lumină ionul de halogen pierde un electron care trece la ionul de argint.

$Ag^+ + Br^- + h\nu \rightarrow Ag^0 + Br^0$ ca rezultat al fotoreacţiei în locul unde a acţionat lumina se formează atomi de argint şi de brom. Argintul metalic, după revelare şi fixare, rămîne în stratul de gelatină formînd un strat relativ dens care la observarea vizuală se prezintă sub forma de porţiuni înegrite de placă.

In fotometria fotografică înegrirea plăcii spectrale reprezintă o mărime care "măsoară intensitatea luminii ce a determinat înegrirea dată. Mărimea înegririi depinde de mulţi factori. In afară de intensitatea luminii care acţionează asupra stratului sensibil, înegrirea depinde de durata timpului de expunere, compoziţia spectrală a luminii, caracteristicile emulsiei precum şi de procesul de revelare (compoziţia soluţiei revelatoare, temperatura acesteia, durata procesului de revelare etc).

In condiţii bine determinate, înegrirea S este o funcţie reproductibilă, care poate să caracterizeze intensitatea luminii

Mărirea S a înegririi plăcii spectrale revelate şi fixate se măsoară cu ajutorul microfotometrului pe baza absorbţiei luminii în stratul înegrit.

Dacă I reprezintă intensitatea luminii incidentă pe locul înegrit al plăcii, iar I_0 intensitatea luminii care trece printr-un loc apropiat situat în afara porţiunii înegrite (prin voalul fotografic), atunci înegrirea se defineşte ca:

$$S = \log \frac{I_0}{I}$$

Din definirea înegririi rezultă că aceasta poate să varieze între zero cînd $I=I_0$ şi ∞ cînd $I=0$.

Deoarece înegrirea depinde numai de raportul intensităţilor I/I_0, valoarea de referinţă aleasă pentru intensităţi iniţiale i_0 este arbitrară.

Mărimea înegririi S depinde de cantitatea totală de energie luminoasă care cade pe placă $H=Et$, unde E reprezintă gradul de iluminare a plăcii, iar t, timpul de expunere. Iluminarea plăcii este proporţională cu deschiderea fantei de intrare, care la rîndul ei este proporţională cu intensitatea I a radiaţiei sursei de lumină.

Deci $H=KIt$.

Pentru fiecare placă spectrală prelucrată există o legătură bine determinată între înegrire şi cantitatea de energie luminoasă ce determină această înegrire. Această dependenţă se reprezintă grafic sub forma unei curbe numită "curbă caracteristică" a plăcii spectrale.

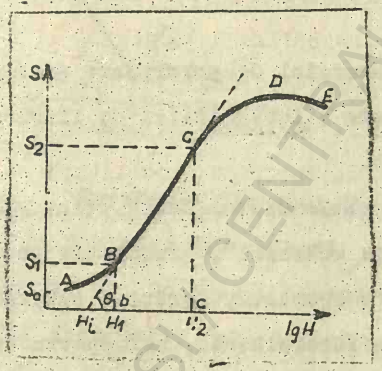


Fig.17. Curba caracteristică a plăcii spectrale

Curba caracteristică are 5 părţi. Partea inferioară a curbei, paralelă cu axa abciselor, determină pe axa ordonatelor o înegrire S_0 care corespunde voalului fotografic.

Porţiunea A B corespunde domeniului subexpunerilor. In acest domeniu înegrirea S creşte încet cu mărirea cantităţii de lumină H.

Porţiunea BC care corespunde domeniului liniar al curbei caracteristice se mai numeşte şi domeniul expunerilor normale.

In acest domeniu S=f(H) poate fi exprimată sub forma

$$S = \gamma(\log H - \log H_i) \quad \text{sau}$$
$$S = \gamma(\log It^p - \log H_i)$$

unde γ reprezintă coeficientul de contrast al plăcii fotografice, H_i inerţia plăcii care valoric este determinată de segmentul tăiat pe axa abciselor de prelungirea domeniului liniar al curbei caracteristice, p-coeficientul lui Schwartzschildt. Acest coeficient arată că dependenţa înegririi S de timpul de expunere t nu este identică cu dependenţa lui S de intensitatea I (neîndeplina legii reciprocităţii).

Porţiunea C-D poartă denumirea de domeniul supraexpunerilor.

Porţiunea D-E se numeşte domeniul de solarizare şi se constată că la o creştere şi mai mare a intensităţii de iluminare se observă o scădere a înegririi.

Proprietăţile fotografice ale emulsiei fotografice sînt: contrastul, sensibilitatea, "lăţimea emulsiei", granulaţia emulsiei, sensibilitatea spectrală şi de asemenea, aureola, puterea de rezoluţie, reacţia la iluminarea intermitentă, nerespectarea legii reciproditătii.

Contrastul emulsiei este determinat de tangenta unghiului de înclinare a porţiunii liniare a curbei caracteristice cu axa abciselor:

$$\gamma = \operatorname{tg}\theta = \frac{S_2 - S_1}{\log H_2 - \log H_1} = \frac{\Delta S}{\Delta \log H}$$

Diferite tipuri de emulsii fotografice posedă diferite contraste. La emulsiile de același tip coeficientul de contrast variază cu compoziția revelatorului, temperatura acestuia, durata procesului de revelare, caracterul iluminării.

Important la folosirea plăcilor spectrale în scopuri fotometrice este dependența factorului de contrast de lungimea de undă a radiației înregistrate. În domeniul vizibil al spectrului γ atinge valori mari $\gamma=3$ și mai mult, în domeniul ultraviolet scade pînă la 1. Pentru majoritatea plăcilor spectrale γ are valoare constantă ($\gamma=1$) în domeniul 2500-3200 Å (Fig.18).

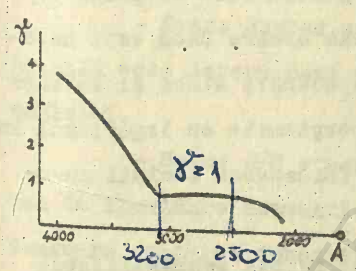


Fig.18. Dependența factorului de contrast de lungimea de undă

Creșterea timpului de revelare duce la creșterea lui γ pînă la o limită determinată (în cazul unei durate de revelare foarte mare). De obicei înainte de atingerea acestei limite apare voalul fotografic care deplasează curba caracteristică într-o direcție paralelă cu axa înegrirlor S.

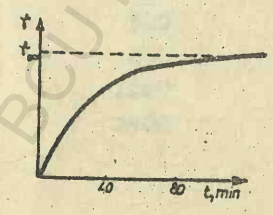


Fig.19 Dependența factorului de contrast de timpul de revelare

Creşterea temperaturii revelatorului accelerează procesul de revelare, determină creşterea factorului de contrast însă în acelaşi timp accelerează şi apariţia voalului fotografic.

Lăţimea emulsiei este determinată de contrastul plăcii, adică depinde de procesul de revelare şi de lungimea de undă. Lăţimea este determinată de segmentul b-c de,pe axa abciselor corespunzător domeniului liniar al curbei caracteristice. Se observă că cu cît lăţimea emulsiei este mai mare cu atît contrastul acesteia este mai mic. Lăţimea emulsiei stabileşte domeniul de variaţie al cantităţii de iluminare pentru care se poate obţine o variaţie liniară a înegririi. Prin urmare dacă este necesar să se înregistreze simultan linii spectrale slabe şi intense în aşa fel încît înegririle să fie proporţionale cu logaritmul intensităţii acestora este necesar să se folosească emulsii cu un contrast nu prea mare.

Sensibilitatea integrală. In principiu sensibilitatea unei emulsii este măsurată de expunerea necesară pentru a obţine o înegrire determinată. Deci sensibilitatea poate fi determinată pe baza curbei caracteristice şi va depinde de doi parametri ai emulsiei: contrastul ($\bar{G}$) şi inerţia (H_i).

De obicei o emulsie cu un contrast mare prezintă şi o inerţie mare şi invers.

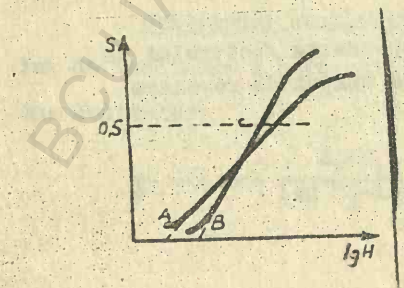


Fig.20

Se observă că emulsia (A) cu contrast mic (respectiv inerţie mică) este mai sensibilă la cantităţile de iluminare mici decît emulsia (B).

Pe de altă parte, dacă este necesară o înegrire de 0,5 sau mai mare, atunci emulsia B este mult mai sensibilă decît emulsia A. S-a observat de asemenea că emulsiile ce prezintă o sensibilitate mare în domeniul expunerilor mici posedă şi o granulaţie mare.

Pentru măsurarea sensibilităţii există trei scări, toate raportîndu-se la sensibilitatea emulsiei faţă de valorile mici ale expunerii:

- Scara Hurter şi Driffield (H şi D); sensibilitatea integrală este determinată de o mărime egală cu inversul inerţiei emulsiei.

- Scara D/N sensibilitatea este determinată de cantitatea de iluminare necesară ca să determine o înegrire egală cu 0,1 deasupra voalului fotografic.

- Scara GOST: sensibilitatea se exprimă prin mărimea inversă a cantităţii de iluminare necesară pentru a determina o înegrire egală cu 0,2 deasupra voalului fotografic.

Legătura dintre aceste trei scări este dată în tabela următoare.

H şi D	D/N	GOST
150	10	10
300	13	20
600	16	40
1200	19	80
2400	22	160

Sensibilitatea spectrală. Această mărime caracterizează sensibilitatea emulsiei fotografice la diferite lungimi de undă.

Criteriile de determinare a sensibilității spectrale, ca și în cazul sensibilității integrale, sînt diferite în diferite scări.

In sistemul GOST prin sensibilitate spectrală S_λ a emulsiei se înțelege o mărime care este inversa energiei radiației monocromatice care revine la 1 cm^2 de suprafață și determină o înegrire S=1 deasupra voalului fotografic. Cu cît sensibilitatea spectrală este mai mică cu atît este mai mare cantitatea de energie necesară pentru a obține o înegrire S=1.

In funcție de sensibilitatea spectrală a emulsiilor se aleg plăcile spectrale necesare înegririi spectrelor în diferite domenii spectrale.

Plăcile spectrale nesensibilizate permit înregistrarea spectrului în domeniul 2300-4500 Å, prezentînd un maximum de sensibilitate spectrală între 3900-4500 Å. Sub 2500 Å are loc o scădere a sensibilității spectrale datorită absorbției puternice a radiațiilor de către gelatina emulsiei. Pentru a putea lucra în domeniul vizibil sau IR apropiat emulsiile se sensibilizează utilizînd coloranți (specifici) speciali. Dacă emulsia este sensibilă și în domeniul verde-galben ea se numește ortocromatică sau izoortocromatică, dacă este sensibilă în tot domeniul vizibil, se numește pancromatică sau izopancromatică.

Fenomene care au loc în sursele spectrale

(Bărcă-Gălăţeanu D. şi alţii)

Prin analiza spectrografică de emisie se urmăreşte identificarea elementelor chimice prezente într-o probă şi eventual, a concentraţiei lor relative sau absolute.

Intensitatea liniilor spectrale depinde de caracteristicile sursei şi de cele ale atomilor care le emit.

In cazul problelor mineralogice care se prezintă în stare solidă, mai rar în stare lichidă, la introducerea probei în sursă, evaporarea, disocierea, ionizarea, recombinarea cu formarea de molecule noi sînt fenomenele care afectează intensitatea radiaţiei spectrale a atomilor din sursă.

Inainte de a studia procesele care se petrec cu moleculele, atomii şi ionii din proba introdusă în sursa spectrală, vom presupune că sursa spectrală se află în echilibru termodinamic la temperatura T°K.

Prin echilibru termodinamic se înţelege o stare în care toate speciile de particule, molecule, atomi, ioni, electroni, din volumul considerat, volumul sursei, se găsesc la aceeaşi temperatură T, sau, că distribuţia după viteze a fiecărei specii de particule prezente în sursă corespunde temperaturii absolute T.°K

In sursele spectrale folosite în analiza probelor mineralogice condiţia existenţei echilibrului chimic este îndeplinită. Condiţia echilibrului termodinamic nu este îndeplinită în cazul scînteii.

Vom studia pe rînd fenomenele care au loc în sursele spectrale.

Disocierea

Pentru înţelegere că presupunem că încălzim o sare MX la temperatura T a sursei spectrale (M este un metal alcalin iar X un halogen).

Datorită ciocnirilor dintre molecule, o parte dintre acestea vor disocia după reacţia

$$MX \rightleftarrows M^0 + X^0 \qquad (1)$$

La temperatura T a sursei spectrale se va stabili un echilibru între cele două reacţii directă şi inversă.

Putem aplica legea acţiunii maselor ecuaţiei (1) (PM^0, PX^0 şi PMX reprezintă presiunile parţiale ale M^0, X^0 şi MX).

$$K = \frac{P_{M^0} P_{X^0}}{P_{MX}} \qquad (2)$$

Constanta K depinde de caracteristicile particulelor prezente în probă şi de temperatura sursei

$$K = \frac{(2\pi m_M \cdot m_X KT)^{3/2}}{m_M^{3/2} h^2} \frac{h}{8\pi^2 I} (1-e^{-\theta_{MX}/T}) S_{MX} \cdot \frac{g_{oM} g_{oX}}{g_{oMX}} e^{-D/KT} \qquad (3)$$

unde:

m_M, m_X, m_{MX} - sînt masele atomilor de M, X şi a moleculelor nedisociate de MX.

K - constanta lui Boltzmann $1{,}38042.10^{-23}$ j/K

h - constanta lui Planck $6{,}62.10^{-34}$ j.s.

I - momentul de inerţie al moleculei de MX.

$$I = \frac{m_M \cdot m_X}{m_M + m_X}$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Θ_{MX} - temperatura critică a moleculei MX $\Theta = \frac{h\nu}{k}$

T - temperatura sursei spectrale în °K.

S_{MX} - gradul de simetrie al moleculei MX

g_M, g_X, g_{MX} - ponderile statistice ale nivelelor fundamentale ale atomilor de M, X şi ale moleculei MX.

D - energia de disociere a moleculei MX.

Dacă considerăm cazul particular al moleculei de NaCl, făcînd calculele pentru temperatura de 2400°K se obţine pentru K valoarea 96,7 N/m^2 adică,

$$\frac{P_{Na}^2}{P_{NaCl}} = 9{,}67 \text{ N/m}^2 \qquad (4)$$

în timp ce presiunea totală este de $10^5 N/m^2$ (Din ecuaţia (1) se vede că $p_M = p_X$). Valoarea constantei de echilibru arată că gradul de disociere este aproape egal cu zero, ceea ce nu corespunde cu experienţa, deoarece la 2400°K toate moleculele de NaCl sînt total disociate.

Nepotrivirea dintre teorie şi practică se datoreşte faptului că în orice sursă spectrală substanţa de analizat este diluată cu aer sau cu amestec carburant.

In condiţii normale de lucru la o moleculă de NaCl revin 10^8 molecule străine, proprie sursei. Pentru a pune în concordanţă teoria cu tractica, la ec.2 trebue să adăugăm încă două relaţii

$$P_{NaCl} + P_{Na} = 10^{-8}(p_G + p_{Na}) \qquad (5)$$

în care:

p_G - presiunea parţială a moleculelor străine care nu reacţionează chimic cu componentele monstrei, practic nedisociabile şi relativ

$$p_{NaCl}+2p_{Na}+p_{Cl} = 9{,}81.10^{-6}\ N/m^2\ (1\ atm) \qquad (6)$$

Împărţind cu $9{,}81.10^{5}$ membrii doi ai ec. 4 şi 6, exprimăm presiunile în atmosfere.

Rezolvînd sistemul de ec. 4,5 şi 6 găsim

$$p_{Na} \leq 10^{-8}\ atm \qquad (7)$$

adică disocierea este completă, aşa cum arată experienţa.

Modificarea rezultatului referitor la gradul de disociere al moleculei de NaCl prin prezenta moleculelor gazului străin se explică prin faptul că prezenţa moleculelor gazului străin nu modifică viteza reacţiei inverse, adică disocierea, deoarece este provocată de ciocnirea moleculelor vecine cu molecule de NaCl luată în considerare, indiferent care ar fi ele, cu condiţia ca masa şi diametrul lor să nu difere prea mult de cele ale moleculei mostrei. In schimb moleculele străine modifică puternic viteza de reacţie în sensul stînga-dreapta

Intr-adevăr, diluarea moleculelor probei face ca probabilitatea de recombinare să scadă aproximativ în acelaşi raport în care a fost diluată proba, deoarece reîntîlnirea a doi parteneri asociabili este cu atît mai rară cu cît arată raportul amintit. In practică disocierea halogenurilor alcaline este totală pînă la o conc. de 4 moli/l, adică disocierea acestora într-o sursă spectrală care funcţionează la presiunea atmosferică este completă la orice concentraţie întîlnită în mod obişnuit în practică. Toată proba introdusă în sursa specială se va găsi sub formă de atomi liberi deoarece metalele alcaline nu formează oxizi stabili.

Metalele alcalino-pământoase dau însă oxizi stabili. Cu toate că energia de disociere a moleculelor metalelor alcalino-pământoase este comparabilă cu aceea a halogenilor alcaline, adică se disociază la fel de bine ca şi acestea, totuşi, în momentul imediat următor, metalul se combină cu oxigenul, prezent întotdeauna în sursă, şi cu toate că energia de disociere a oxizilor respectivi nu este mult diferită de a halogenilor sau azotaţilor respectivi, gradul de disociere este redus din cauza prezentei oxigenului aflat în conc. mare.

Calculul gradului de disociere este mult mai complicat şi de aceea se determină pe cale experimentală prin compararea intensităţilor a două linii spectrale aparţinînd elementului în cauză şi a unei element complet disociat (neoxidabil).

In cazul halogenilor alcalino-pământoase (metalelor) gradul de disociere este cuprins între 1 şi 10%, aceasta înseamnă că cei mai mulţi atomi nu se pot manifesta în sursa spectrală datorită legăturii puternice cu oxigenul.

Există cîteva elemente care, deşi au potenţial de excitare mic (2-3 eV) nu se pot manifesta deloc în sursa spectrală, adică dau linii slabe, sau de loc, din cauză că oxizii lor sînt foarte greu disociabili. De ex. B, La şi Y au energia de disociere $\gtrsim 9$ eV. Acest dezavantaj poate fi înlăturat, lucrînd în atmosferă de gaz inert. In felul acesta se poate obţine o creştere a intensităţii liniilor spectrale şi deci a sensibilităţii de decelare a elementelor care formează oxizi stabili.

Ionizarea

Atomii rezultaţi în urma disocierei moleculei, sînt ionizaţi după reacţia:

$$M^0 \rightleftharpoons M^+ + 1\,e^-$$

reacţie căreia îi putem aplica legea acţiunii maselor

$$K' = \frac{p_{M^+}\, p_{e^-}}{p_{M^0}} \qquad (8)$$

unde p_{M^+}, p_e şi p_{M^0} sînt presiunile parţiale ale ionului, electronului şi atomului neutru, K' fiind constanta de echilibru.

Valoarea lui K' este dată de relaţia:

$$K' = T^{5/2}\, \frac{g_0'}{g_0}\, e^{-\frac{x}{T}} \cdot c \qquad (9)$$

unde x este energia de ionizare a atomului considerat (în jouli) g_0 şi g_0' ponderile statistice ale nivelelor fundamentale ale atomului şi ionului corespunzător, iar c este o constantă.

Gradul de ionizare depinde de temperatura sursei spectrale, de concentraţia probei şi de aceea a electronilor liberi. Dacă considerăm că $p_{M^+}=p_{e^-}$ şi că limita superioară a concentraţiei ar fi 1 atm (1 atm=101325 Pa) şi ar consta numai din atomi de M^0, ceea ce în practică nu se întîlneşte niciodată, atunci:

$$p_{M^0} + p_{M^+} + p_{e^-} = 1 \quad \text{sau} \quad p_{M^0} + 2p_{e^-} = 1 \qquad (10)$$

Relaţia (8) în care introducem valoarea dată de ec.(10) ne permite să calculăm presiunile parţiale ale atomilor neutri.

$$p_{M^0} = 1+2K'-2\sqrt{K'+K'^2} \qquad (11)$$

In cazurile reale, adică în prezenţa aerului, gradul de ionizare se calculează cu ec. (4), (5) şi (6) folosite la disociere, cu schimbarea semnificaţiilor mărimilor, ducînd la concluzia că gradul de ionizare al atomilor de M^0, introduşi într-o sursă spectrală trebue să crească apreciabil faţă de gradul de ionizare în atmosferă pură ceea ce se constată şi experimental.

In cazul elementelor cu potenţial de ionizare apropiat sau mai mare decît al gazului neutru din sursă, trebue să ţinem seama de creşterea presiunii parţiale a electronilor p_e- datorită ionizării acestuia, ceea ce duce la p_{M^0} mai mari aşa cum se vede din ec. (8). Creşterea p_e- datorită ionizării gazului străin probei, forţează scăderea lui p_{M^+} şi deci creşterea p_{M^0}.

Gradul de excitare al atomilor neutri

In condiţiile echilibrului termodinamic (T=const.) unde toate procesele care au loc în sursă depind exclusiv de temperatură, numărul de atomi Ni din unitatea de volum de sursă, excitaţi pe nivelul de energie W_i din seria de nivele posibile ale atomului respectiv, este dată de relaţia:

$$Ni = N \frac{e^{-\frac{W_i}{KT}}}{\sum_i e^{-\frac{W_i}{KT}}} \qquad (12)$$

N fiind numărul total de atomi pe cm^3 din speţa considerată valabilă în cazul nivelelor simple, nedegenerate.

Se vede că Ni este cu atît mai mic, la o temperatură dată, cu cît W_i este mai mare (suma de la numitor este o constantă).

De asemenea Ni este mai mic în cazul atomilor cu multe nivele de energie care pot fi socotite ocupate în condiţiile sursei spectrale în care au fost introduşi.

Relaţia (12) reprezintă legea de distribuţie a lui Boltzmann.

Ponderea statistică a unui nivel energetic

Nivelele energetice ale atomilor sînt aproape fără excepţie degenerate.

Numărul acestor nivele pentru o energie permisă dată din schema energetică a atomului în cauză, reprezintă ponderea statistică a nivelului respectiv.

In consecinţă, legea de distribuţie a lui Boltzmann se modifică în sensul:

$$N_i = N \frac{g_i \, e^{-\frac{W_i}{KT}}}{\sum_j g_j \, e^{-\frac{W_j}{KT}}} \qquad (13)$$

Pentru a înţelege sensul fizic al relaţiei (13) facem ca temperatura să tindă spre infinit, Ni devine proporţional cu g_i, pentru oricare nivel degenerat.

Aceasta înseamnă că nici un nivel simplu nu ar fi de preferat, atomii repartizîndu-se în mod egal pe fiecare din ele, aşa că g apare ca o probabilitate de egală ocupare a nivelelor energetice de către atomi.

La temperaturi pînă la 4000°C, temperatura flăcărilor, în relaţia (13), exponenţialele de la numitor sînt foarte mici, în afară de prima care este constantă, astfel că în sumă se păstrează numai termenul corespunzător nivelului fundamental.

In acest caz, relaţia (13) se simplifică, devenind

$$N_i = N \frac{g_i}{g_0} e^{-\frac{W_i}{KT}} \qquad (14)$$

Calculul lui g se poate face uşor pentru fiecare nivel degenerat căruia i se cunosc numerele cuantice

$$g=(2L+1)(2s+1) \qquad (15)$$

Probabilitatea de tranziţie. Energia cuantei emise

Viaţa medie a stării excitate este de 10^{-9}-10^{-7} s.

După acest timp, atomii tind spontan către starea fundamentală.

Vom defini intensitatea unei linii spectrale I, ca energia emisă de unitatea de volum (1 cm^3) din sursă, în timp de o secundă, în tot spaţiul. Ea este afectată de viaţa medie a stării excitate corespunzătoare tranziţiei în cauză, deoarece cu cît aceasta va fi mai scurtă, tranziţiile vor fi mai dese şi intensitatea I mai mare.

De ex. dacă există N_i atomi în starea excitată i şi dacă A_{ij} este fracţiunea de atomi din starea iniţială care trec într-o secundă pe nivelul inferior j, atunci

$$I = A_{ij} N_i h\nu \qquad (16)$$

ν - este frecvenţa radiaţiei emise

h - constanţa lui Plank

$h\nu$ este energia fiecărei cuante emise într-un proces de tranziţie între două nivele energetice permise ale atomului W_i, W_j ($W_i > W_j$) definită de Bohr prin relaţia

$h\nu = W_i - W_j$. In formulă A_{ij} este

coeficientul Einstein de emisie spontană. Acesta este direct legat de viaţa stării excitate a atomilor şi pentru primul nivel excitat este inversul ei $A_{ij} = \frac{1}{\tau}$. Deci coeficientul A_{ij} trebue considerat ca numărul mediu de tranziţii pe care le suferă un atom într-o secundă.

Ţinînd seama de cele spuse pînă acum referitor la intensitatea liniei spectrale, putem scrie:

$$I = A_{ij}\, Nh\nu \frac{g_i\, e^{-\frac{W_i}{KT}}}{\sum_j g_j\, e^{-\frac{W_j}{KT}}} \qquad (17)$$

sau $$I = A_{ij}\, Nh\nu \frac{g_i}{g_o}\, e^{-\frac{W_i}{KT}} \qquad (18)$$

relaţie valabilă pentru temperaturi nu prea înalte, cînd numărul de atomi existenţi pe nivelele situate deasupra primei stări excitate este neglijabil, iar nivelul inferior al tranziţiei este nivelul fundamental.

In sfîrşit, ţinînd seama de faptul că $N = \frac{p}{KT}$ relaţia generală din statistica gazelor, putem scrie:

$$I = A_{ij} p_{Na} \frac{h\nu}{KT} \frac{g_i}{g_o}\, e^{-\frac{W_i}{KT}} \qquad (19)$$

Intrucît interesează în special valoarea lui I şi numai ordinul de mărime al intensităţii vom lua în toate cazurile (pentru metale alcaline) $A_{ij} = 10^{-7} s^{-1}$ şi vom scrie relaţia (19) sub forma

$$I = B \frac{p_M}{T}\, e^{-\frac{a}{T}} \qquad (20)$$ unde $B = A_{ij} \frac{h\nu}{k} \frac{g_i}{g_o}$ şi $a = \frac{W_i}{k}$ sînt constante pentru o linie spectrală şi un atom de o specie dată.

3.6. Temperatura şi proprietăţile spectrale ale sumelor

Datele experimentale arată că excitarea optimă nu numai că nu poate exista la aceeaşi temperatură pentru toate metalele dar diferă şi cu concentraţia, după cum urmează:

a. Există o temperatură optimă de excitare dacă avem în vedere analiza calitativă, unde se cere ca intensitatea radiaţiei să fie maximă, pentru fiecare element şi pentru fiecare concentraţie în parte. Variaţia temperaturii optime cu concentraţia este foarte mare. Depăşirea acestei temperaturi duce repede la dispariţia radiaţiei din cauza scăderii presiunii parţiale a atomilor liberi de metal, p_M^o, prin ionizarea acestora. Aşa se explică colorаţiile care apar atunci cînd se introduce o mostră într-o descărcare electrică. Se observă la periferia descărcării radiaţia proprie a atomilor neutri de o intensitate la început crescîndă spre interior, iar apoi descrescîndă, pierzîndu-se de cele mai multe ori înainte de centrul acesteia. In acelaşi timp, partea centrală a descărcării are culoarea proprie radiaţiei ionului elementului în cauză.

Dacă printr-un mijloc oarecare se modifică temperatura sursei, colorаţiile se deplasează spre interior sau exterior după cum temperatura scade sau creşte. Schimbarea concentraţiei probei în sursă se traduce de asemenea printr-o deplasare radială a culorilor în descărcare, ceea ce este în concordanţă perfectă, cu rezultatele obţinute din calcul.

b. Există o temperatură maximă care nu trebue să fie depăşită în cazul unei analize cantitative. Aceasta depinde de concentraţia cea mai mică de determinat, deoarece pe măsură ce scade concentraţia, intensitatea radiaţiei scade, aşa

cum se vede din fig.21, la început proporţional cu scăderea concentraţiei, apoi mult mai repede, datorită pierderilor prin ionizare.

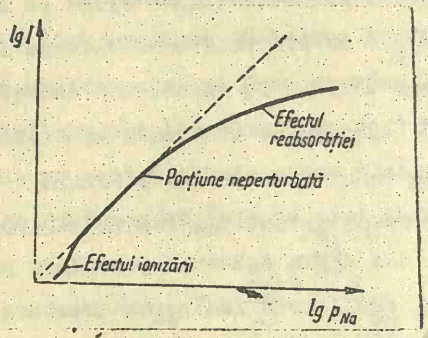


Figura 21

Temperatura la care gradul de ionizare al probei de cea mai mică concentraţie din seria de analizat reprezintă 2%, este temperatura maximă la care putem lucra. Peste această temperatură panta curbei de dozare va creşte.

Dacă ne referim la o linie de rezonanţă, întîlnim şi un alt fenomen care poate falsifica măsurătorile: reabsorbţia liniei respective. Ea nu afectează în nici un fel relaţia (20), intensitatea radiaţiei emise fiind riguros cea dată de această relaţie, ci intervine în momentul următor. Atomii situaţi pe nivelul fundamental existenţi în părţile mai reci, exterioare ale sursei, absorb prin rezonanţă o parte a cuantelor emise de atomii situaţi în centrul sursei diminuînd astfel intensitatea iniţială a radiaţiei. Efectele acestui fenomen sînt reprezentate în Fig.21 şi Fig.22 referitoare la conturul liniei.

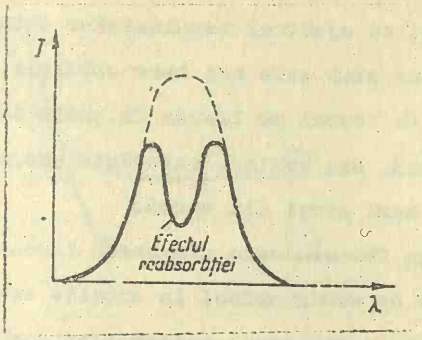


Figura 22

Reabsorbția scade cu micșorarea concentrației tinzînd spre zero la concentrații mici. Prin urmare, atunci cînd lucrăm cu linii de rezonanță, în special la elementele care se ionizează ușor cum sînt metale alcaline, este greu de spus dacă vreo porțiune din curba de dozare log I=f log(C) corespunde intensităților date de relația (20). Dacă există o astfel de porțiune, ea trebue să fie o dreaptă, avînd în coordonatele alese, panta de 45^0, efectul reabsorbției constînd în micșorarea, iar al ionizării în mărimea pantei curbei față de valoarea reală. Evident, toate acestea sînt valabile numai pentru elomentele al căror potențial de ionizare este mult mai mic decît al gazului care formează mediul sursei.

Am presupus că în toată sursa spectrală temperatura este aceeași și constantă. În realitate, într-o sursă spectrală temperatura nu este peste tot aceeași. Ea variază continuu de la margine spre centru, de la temperatura camerei către temperatura maximă a sursei respective, ceea ce complică mult lucrurile. La flăcări, temperatura poate fi socotită uniformă în tot volumul sursei, spre deosebire de descărcările electrice.

Totuși și în aceste cazuri, dacă cunoaștem distribuția

de temperatură în sursă, putem, cu ajutorul rezultatelor obţinute pînă aici, să prevedem care sînt cele mai bune condiţii de lucru în fiecare în parte. Va trebui să lucrăm în acele condiţii în care temperatura optimă, sau maximă, calculată anterior să fie proprie celei mai mari părţi din sursă.

Trebue să mai amintim un fenomen care afectează intensitatea liniei spectrale emise de atomii probei în anumite cazuri: interferenţa sau influenţa reciprocă a elementelor din sursă, care acţionează în două moduri.

Intîi, dacă în sursă există atomi care se pot combina în condiţiile de acolo cu atomii probei, atunci p_M în relaţia (20) scade, iar corespunzător scade şi intensitatea liniei spectrale respective. Fig.23 reprezintă cazul dozării calciului în prezenţa fosforului sau a aluminiului.

Cazurile sînt relativ rare şi de cele mai multe ori un asemenea efect poate fi evitat prin prelucrarea anterioară a probelor.

Al doilea mod constă într-o acţiune indirectă a atomilor unui element asupra intensităţii liniei spectrale a altuia, cînd sursa spectrală constă dintr-o descărcare electrică (arc, scînteie, arc de înaltă frecvenţă); prezenţa în sursă a unor atomi cu potenţial de ionizare mic, introduşi odată cu proba, deplasează echilibrul condiţiilor de descărcare către o temperatură mai joasă.

Datorită acestui lucru intensitatea liniei elementului de dozat poate să scadă sau să crească după valoarea mai mică sau mai mare a temperaturii sursei faţă de temperatura optimă de excitare a elementului de analizat, la concentraţia respectivă.

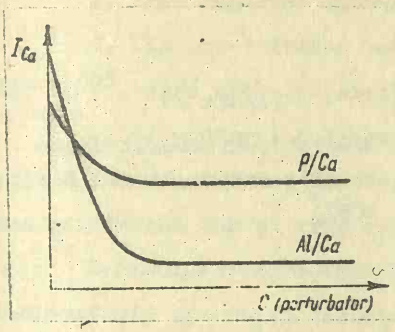


Figura 23

Dozarea calciului în prezenţa fosforului sau a aluminiului

Dacă se variază puternic concentraţia perturbatorului şi concentraţia elementului de analizat nu este prea mare, se poate trece dintr-o parte în alta, prin punctul optim. Totodată atomii perturbatorului ionizîndu-se uşor măresc presiunea parţială p_e a electronilor şi reduc astfel gradul de ionizare al atomilor probei (relaţia 8) şi prin aceasta, măresc intensitatea liniei spectrale proprii atomilor mostrei. Fig.24 reprezintă efectul perturbării electronice a intensităţii unei linii spectrale aparţinînd unor atomi neutri grei (P_b 4057 Å, în prezenţa unor atomi uşor ionizabili).

Din cele expuse mai sus rezultă următoarele:

1. Excitarea elementelor cu potenţial mic de excitare (alcaline, alcalino-pămîntoase etc. circa 30 de elemente) nu numai că se pot face în surse reci (flăcări) dar nu este indicat să folosim în aceste cazuri, surse calde.

2. Curba de dozare nu este niciodată o dreaptă dacă se lucrează cu linii de rezonanţă şi de aceea este bine că lucrăm cu etaloane bine controlate, ceea ce se realizează uşor în cazul probelor lichide.

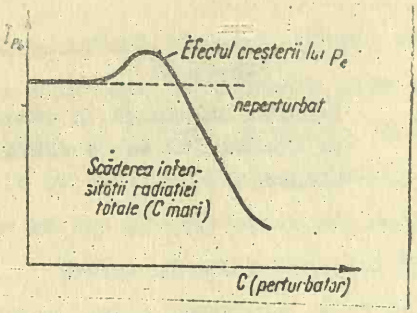


Figura 24

Efectul perturbării electronice asupra liniei Pb 4057Å

3. Se poate mări sensibilitatea de excitare a unui element uşor ionizabil la concentraţii mici, prin adăugarea în probă a unor atomi de asemenea uşor ionizabili.

4. Trebue să acordăm o importanţă deosebită stabilizării temperaturii sursei şi a felului cum este introdusă proba în sursă, factori de care depinde constanţa intensităţii liniilor spectrale. Introducerea uniformă a probei se realizează uşor în cazul soluţiilor, este însă foarte dificilă în cazul solidelor.

5. Se poate mări sensibilitatea de punere în evidenţă a elementelor oxidabile prin folosirea unei surse fără oxigen sau apă adică să se lucreze în atmosferă de gaz inert, argon, bioxid de carbon etc.

Măsurarea temperaturii arcului

Metodele pentru măsurarea temperaturii în arc sînt următoarele: (Ahrens L.H., 1961, Engel, 1955).

a. Prin măsurarea densităţii gazului folosind raze X, particule α sau sunet şi prin aplicarea corecţiilor pentru legile gazelor ideale care ţin seama de disociere etc.

b. Prin măsurarea raportului intensităţii a benzilor moleculare.

c. Prin raportul intensităţilor a două linii spectrale.

d. Din intensitatea radiaţiei γ a izotopului radioactiv Hg^{203}, care este proporţional cu densitatea atomilor.

e. Cu ajutorul unui refractometru de interferenţă, sau prin aplicarea metodei Schlieren, care dă indicele refractiv sau gradientul său şi prin aceasta densitatea gazului.

Referinţe asupra măsurătorilor suprafeţei anodului şi a temperaturii spo.tului catodic sînt date în acest capitol.

Procedeele (b) şi (c) au fost cel mai mult folosite la determinarea temperaturilor arcurilor folosite în analiza spectrochimică, şi de aceea discuţiile care urmează se referă în exclusivitate la aceste metode.

Raportul intensităţilor a unei perechi de linii a unui element este dat de expresia:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{A_1}{A_2} \cdot \frac{g_1}{g_2} \cdot \frac{\nu_1}{\nu_2} \cdot e^{-(W_1-W_2)/KT} \qquad (1)$$

unde I este intensitatea, A este probabilitatea de tranziţie, g este greutatea statistică, ν este frecvenţa, W energia unui nivel mai superior, K constanta lui Boltzman şi T temperatura absolută. Numerele 1 şi 2 se referă la linia 1 şi la linia 2.

Cu W_1 şi W_2 în volţi, ec. 3-3 poate fi rearanjată în forma:

$$T = \frac{5040\,(W_1-W_2)}{\log \frac{g_1 A_1}{g_2 A_2} - \log \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - \log \frac{I_1}{I_2}} \qquad (2)$$

Valorile pentru g şi A trebuesc cunoscute înainte ca

temperatura observată să fie încercată.

Smit (1946) a dat cîteva valori, alte valori se găsesc în publicaţiile menţionate în acest capitol.

Se vede din ec. (2) că sensibilitatea la modificările de temperatură creşte cu creşterea mărimii W_1-W_2.

Schuttevaer, de Bont şi van den Broek (1943) folosesc Cu 5153 şi Cu 5700 la cercetările lor asupra temperaturii arcului. Sychev (1948) foloseşte Cu 5105 în locul Cu 5700 cu Cu 5153; Cu 5700 şi Cu 5105 au aceiaşi încărcare cu multipleţi. Nivelele mai superioare ale celor două linii diferă cu 2,26 volţi. La 5000°K raportul I 5153/I 5700 era egal cu 2,75, comparată cu o valoare de 0,70 la 4000°K.

Boeschoten (1953) a folosit Cu 5153 şi Cu 5782.

Pentru Zn 3o72 şi Zn 3o76, folosite de Dikhoff (1957), diferenţa era mult mai mare (4,o7 volţi; potenţialele de excitare sînt 8,08 şi 4,01 volţi). Smit (1951) a găsit relaţia $\frac{1.16 \times 10^4}{T}(W_2-W_1)\%$ pentru 100° modificare a temperaturii, pe care a folosit-o la aprecierea sensibilităţii raportului intensităţilor perechii de linii analizate (W_2 şi W_1, respectiv potenţialele de excitare) la modificările de temperatură. El a folosit peredhea Cu 5153: Ag 5470 şi a apreciat că deoarece W_2-W_1 era de numai 0,15 volţi, fluctuaţiile temperaturii pînă la 500°C nu influenţează serios (3%) raportul intensităţilor

Linii ionice pot fi folosite în locul liniilor atomilor la determinarea temperaturii arcului. Măsurătorile au fost făcute de Semenova (1946) şi au fost făcute cu liniile ionului de Bariu, Ba 4900 şi Ba 4930.

In emisia benzilor spectrale a moleculelor, populaţia

moleculelor pe diferite nivele energetice urmează o distribuţie Boltzmann, ca şi pentru liniile spectrale, iar măsurătorile de temperatură pot fi făcute prin determinarea raporturilor intensităţilor liniilor-benzi. Acestea sînt valabile pentru vibraţiile şi rotaţiile moleculelor.

Nu întotdeauna este clar care temperatură este determinată din cauza variaţiei orizontale a temperaturii în arc.

In consecinţă, o apreciere bazată pe intensităţile liniilor sau benzilor poate să reprezinte o temperatură medie. Măsurătorile depind de ce linii sau benzi sînt folosite; de ex., o apreciere bazată pe o pereche de linii ionice trebue să se refere la partea cea mai fierbinte a coloanei arcului din cauză că aici gradul de ionizare este maximum.

Deci, o apreciere a temperaturii pe baza liniei CN, trebue să se facă folosind regiunea cea mai fierbinte a coloanei, în timp ce o apreciere a temperaturii pe baza benzilor AlO trebue să se facă la marginea mai rece, din cauza proprietăţilor diferite ale acestor molecule şi ale benzilor lor.

Temperatura suprafeţei anodului (Ta) şi temperatura spaţiului catodic (Tc) au fost măsurate de cîţiva cercetători, folosind pyrometrul.

Din cauza dificultăţilor care apar în timpul măsătorilor, valorile obţinute reprezintă numai ordine de mărime. In tabelul 5 sînt date măsurătorile făcute de von Engel (1955). Au fost făcute două serii de măsurători (pentru Cu, Al, Ni şi Fe).

Tabela 5

Aprecieri asupra temperaturilor anodului şi catodului (^{o}K în aer la 1 atm presiune)

Electrozi	Ta	Tc
C - C	4200	3500
Cu-Cu	2400 2650	2200
Al-Al	2300 3400	3400
Ni-Ni	3650 2400	2400
Fe-Fe	3600 2600	2400

3.7. Analiza spectrografică calitativă

Metodele spectrale bazate pe identificarea elementelor după spectrele lor de emisie, sînt cele mai eficace în analiza calitativă şi semicantitativă, în comparaţie cu alte metode fizico-chimice de analiză.

Proba este spectrografiată după mineralizare, calcinare sau dacă este sub forma de pulbere se introduce direct în craterul unui electrod de cărbune şi în toate cazurile se evaporă cu ajutorul sursei de excitare.

Sensibilitatea este foarte mare deoarece numeroase elemente sînt detectate la concentraţia de 10 pp.m; în plus, cantitatea probei supusă la analiză este de cîteva miligrame.

Metoda este specifică deoarece identificarea unui element rezultă din prezenţa în spectru necunoscut a liniilor sale caracteristice.

La prima vedere s-ar părea că analiza spectrală calitativă ar fi foarte greoaie, deoarece ar necesita identificarea

unui număr mare de linii spectrale. In realitate nu este necesară identificarea tuturor liniilor spectrale emise de către atomii elementului, ci numai identificarea liniilor spectrale ultime.

Liniile ultime ale unui element sînt acele linii care dispar ultimele din spectrul probei, atunci cînd se micşorează concentraţia elementului din probă.

Linia ultimă din orice spectru apare la tranziţia electronului între stările s şi p. Configuraţiile electronice cele mai favorabile pentru ca această tranziţie să dea o linie ultimă sînt acelea în care în starea iniţială de emisie se află un singur electron. Liniile ultime sînt de obicei linii de rezonanţă care iau naştere în urma trecerii atomilor în starea normală de pe primul nivel excitat.

Experimental s-a constatat că aproximativ la 70 de elemente li se poate stabili prezenta prin metode spectrale de excitare şi înregistrare obişnuite, deoarece liniile lor ultime se găsesc în domeniul vizibil sau UV.

Stabilirea prezenţei celorlalte elemente, sau necesită aparatură şi metode speciale de analiză, sau se face pe baza unor linii spectrale mai puţin sensibile. De ex. liniile cele mai sensibile ale unor elemente ca P 1774, As 1890, Sb 2068 şi Zn 2138 se găsesc în ultravioletul îndepărtat. Punerea lor în evidenţă se poate face folosind un spectrograf cu reţea sau cu prismă de fluorină şi lucrînd sub vid. Un alt exemplu: liniile Cs 8521 şi K 7699 sînt situate în infraroşu îndepărtat. Punerea lor în evidenţă se face folosind plăci spectrale cu emulsii sensibile în infraroşu.

Ionizarea care apare în arc este un factor care complică evaluarea sensibilităţilor relative a liniilor spectrului unui element. Teoria ne arată care linii sînt cele mai sensibile, cele atomice sau cele ionice, fără însă să facă diferenţiere care din ele sînt cele mai sensibile. La temperaturile ridicate (3000-8000°K) la care funcţionează arcurile, au loc unele ionizări; ele depind de temperatura arcului şi de potenţialul de ionizare al unui element dat, aşa cum se vede din ecuaţia lui Saha. Acele elemente care au numai un electron excitabil pe nivelul lor exterior, metalele alcaline de exemplu, nu emit un spectru ionic în arc din cauză că electronii lor sînt reţinuţi puternic pe orbită.

Elementele care au mai mult de cît un electron pe nivelele lor exterior sînt capabile să emită atît un spectru ionic cît şi un spectru atomic. Gradul de ionizare determină care din linii, cele atomice sau cele ionice sînt cele mai sensibile în anumite condiţii de lucru impuse. Să considerăm de ex. calciul. Intocmai ca şi Sr şi Ba, acest element are atît linii ionice cît şi linii atomice. Cea mai sensibilă linie atomică a calciului este Ca 4226, iar cea mai sensibilă linie ionică este Ca 3933. Cînd aceste linii sînt emise într-un arc relativ rece (3000-4000°K) obţinut, introducînd în arc de ex. feldspat potasic, raportul I Ca 4226/I Ca 3933 este aproximativ 3, linia atomică avînd o persistenţă mai mare. Intr-o sursă fierbinte (7000-8000°K) raportul intensităţilor este 0,5 sau mai mic, liniile ionice avînd sensibilitatea cea mai mare.

In ceea ce priveşte sensibilitatea liniilor atomice şi ionice în arc de curent continuu, elementele pot fi grupate în patru categorii:

1. Liniile atomice sînt cele mai sensibile, liniile ionice absente sau slabe. In această categorie intra majoritatea elementelor din cele 70 de elemente excitabile în arc.

Ex: Li, K, Rb, Cs, Ag, Au, Cu, Cd, Zn, Ga, In, Tl, B, Te, grupa metalelor platinice, Sn, W şi Si.

2. Liniile atomice sînt cele mai sensibile, liniile ionice rezonabil de sensibile. Ex: Mn,Ni,V,Mg,Cr,Mo,Be,Nb şi Fe. Aceste consideraţii sînt funcţie de tempsatura arcului din cauză că în arcuri relativ fierbinţi liniile ionice cîteodată, pot să aibă persistenţă mai mare.

3. Sau liniile atomice cele mai sensibile sau liniile ionice cele mai sensibile, sînt cele mai sensibile. Ex. Ca, Sr, Ba.

După cum intensităţile liniilor Ca 4226 şi Ca 3933 se modifică funcţia de temperatura arcului, modificările de temperatură se aplică şi asupra sensibilităţii liniilor atomice şi ionice ale Sr şi Ba.

4. In mod obişnuit, liniile ionice sînt cele mai sensibile. Ex. Ti, Sc, Zr, Y şi un mare număr de elementele pămînturilor rare. Liniile atomice arată cîteodată, o sensibilitate mai mare în arcuri relativ reci.

Cele mai sensibile linii ale elementelor sînt tabelate Saidel A.N.

Analiza spectrului. Descifrarea spectrului obţinut, depinde de problema ce urmează a fi rezolvată.

Dacă compoziţia probei este necunoscută, se înregistrează spectrul substanţei necunoscute pe un domeniu spectral cît mai mare, alături de spectrul fierului sau de alt spectru cunoscut.

Cu ajutorul atlasului spectrului de arc al fierului şi folosind şi tabelul cu liniile cele mai sensibile ale elementelor "liniile ultime" se descifrează la spectroproector liniile spectrale ale diferitelor elemente prezente în probă.

Identificarea liniilor se face începînd cu liniile cele mai intense, pentru siguranţă, este necesar să se identifice cît mai multe linii ce aparţin fiecărui element, pentru a înlătura eventualele erori determinate de suprapunerea peste aceste linii, a liniilor altui element.

Identificarea liniilor spectrale se poate face determinînd la "comparatorul Abbé" lungimile de undă pentru fiecare linie spectrală care apare în spectrul probei, identificarea elementelor făcîndu-se apoi cu ajutorul tabelelor de linii spectrale. Saidel A.N. şi alţii 1955

Dacă proba este cunoscută, un mineral sau o rocă cunoscută, descifrarea spectrului este uşurată mult dacă sub spectrul probei se înregistrează spectrele elementelor presupuse a fi prezente. In acest scop putem folosi combinaţii ale acestor elemente nu de puritate spectrală ci de puritate analitică. Descifrarea este mult uşurată dacă se foloseşte diafragma Hartmann, care permite înregistrarea cîtorva spectre succesive fără mişcarea plăcii spectrale. Prezenţa sau absenţa liniilor celor mai intense ale elementului căutat, pot fi descoperite prin observarea spectrului astfel obţinut.

Să considerăm analiza unei probe de sphalerit.

Se pune problema dacă proba conţine In şi Cd. Tabelele indică că In 3256 şi Cd 3261 sînt liniile cele mai sensibile ale In şi Cd. Folosind spectrul fierului în regiunea In 3256

şi Cd 3261 se identifică două sau mai multe linii ale fierului de lungimi de undă cunoscute.

Distanţa dintre ele se măsoară, la comparatorul Abbe, cu precizie în mm. Dacă λ_1 este lungimea de undă a liniei fierului cu lungimea de undă cea mai mare şi λ_2 linia fierului cu lungimea cea mai mică şi dacă distanţa dintre ele este dmm, dispersia este dată de $\lambda_1-\lambda_2/d$ Å/mm.

Se măsoară apoi distanţa de la linia In 3256 sau Cd 3261. la una din cele două linii ale fierului.

Dacă λ_r şi λ_a sînt lungimile de undă ale celor două linii de referinţă ale fierului λ_r şi λ_a linia de analizat, şi dacă dispersia este 7 Å/mm, distanţa de la λ_a la λ_r pe spectrogramă, este dată de

$(\lambda_a-\lambda_r)/7$,mm dacă $\lambda_a>\lambda_r$ şi invers $(\lambda_r-\lambda_a)7$ mm dacă $\lambda_r>\lambda_a$.

Se caută apoi pe spectrograme dacă o linie de lungimea de undă λ_a, este prezentă la distanţa calculată faţă de linia de referinţă.

Dacă trebue determinată lungimea de undă a unei anumite linii, se procedează în felul următor: Se determină dispersia spectrogratului în regiunea unde se află linia a cărei lungime de unde trebue determinată. Apoi se măsoară distanţa dintre linia necunoscută şi o linie vecină, a fierului, cu lungimea de undă cunoscută (=dmm). Apoi, dacă dispersia este 7 Å/mm şi lungimea de undă a liniei de referinţă, a fierului λ_r, lungimea de undă a liniei necunoscute va fi:

$\lambda_u = \lambda_r+(7,0\cdot d)$Å, dacă $\lambda_r<\lambda_u$

sau $\lambda_u=\lambda_r-(7,0\cdot d)$Å, dacă $\lambda_r>\lambda_u$

Cele mai multe probe de roci şi soluri, conţin minerale care au o concentraţie suficientă în fier, pentru a produce multe din liniile fierului. De aceea, de multe ori nu este necesar să se spectrografieze aparte un spectru al fierului.

Măsurarea lungimilor de undă se poate face cu ajutorul liniilor acestui fier sau cu ajutorul liniilor unor elemente comune ca Ca, Mg, Mn şi Ti, care pot fi uşor recunoscute de un analist cu oarecare experienţă spectrografică.

Valoarea spectrului fierului emis de proba însăşi este avantajoasă, deoarece, în cursul analizei placa spectrală este deplasată sau continuu sau la anumite intervale. Este aproape imposibil să folosim un spectru de referinţă al fierului pentru a măsura liniile care apar în diferite spectre necesare, din cauză că ele nu se suprapun. In plus, dacă liniile emise de probă sînt folosite ca linii de referinţă, deplasarea laterală a plăcii nu poate aduce erori.

Culoarea imaginii arcului

Este uneori posibil să se obţină informaţii asupra compoziţiei probei prin examinarea culorii arcului. Pentru aceasta poate fi folosită o lentilă cu distanţă focală mică şi să urmărim fazele în care are loc evaporarea elementelor în arcul de curent continuu.

De ex., analistul trebue să ştie să determine Pb, Ga, Rb şi Tl în feldspaţii. Cîteva din cele mai sensibile linii ale acestor elemente se află în domenkul benzilor lor. CN

Pb, Ga, Rb şi Tl sînt elemente volatile, de asemenea metalele alcaline sînt foarte eficiente la stingerea efectivă a liniilor CN. De aceea arcul este lăsat să ardă pînă ce fla-

oăra galbenă datoritâ sodiului din feldspaţii începe să slăbească, apoi expunerea este opritâ. Dacă expunerea ar fi continuatâ, emisia excesivă de linii ale CN ar acoperi liniile Pb, Ga, Rb şi Tl. Deci timpul corect de expunere este timpul de dispariţie a culorii galbene a sodiului din arc.

In tabela 6 sînt date culorile care pot fi observate în arc cînd diferite elemente sînt prezente.

Tabela nr.6

Element	Culoarea imaginii arcului
Al	verzui albastru
Sb	fum alb
Ba	verde
Be	verzui albastru
B	verde
Ca	portocaliu
Ca F_2	galben canar
Cr	verde
Cs	alb albástrui
Cu	verde
Fe	albastru cu franjă alb gălbue
Li	Roşu
Mg	verde
Mo	albastru
Nb	albastru cu franjă roşie
Nd	lumină roşie portocaliu
K	violet
Pr	verzui gri
Sc	portocaliu strălucitor
Sn	roşu
Ag	verde
Na	galben

BCU IAŞI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

Sr	Roşu
Ta	albastru cu franjă roşie
Tl	verde foarte intens
Ti	alb
U	alb albăstrui
Y	roşu
Zr	fulgerări albe

3.8. Analiza spectrală semicantitativă

Analiza spectrală semicantitativă constă în a aprecia ordinul de mărime al concentraţiei unui element prin compararea intensităţii unei linii caracteristice a acestuia cu aceeaşi linie a aceluiaşi element aflat într-o probă etalon, de compoziţie asemănătoare.

Deosebirea dintre analiza semicantitativă şi analiza cantitativă este determinată de precizia cerută rezultatelor determinărilor.

In cazul analizei semicantitative rezultatul determinărilor este dat între două limite. Cu toate acestea în foarte multe cazuri precizia obţinută este suficientă. Unii autori se limitează în aprecierea unei concentraţii la o putere de 10 (1, 10, 100, 1000 ... p.p.m). Totuşi, luînd anumite precauţii de lucru de ex. măsurînd intensitatea liniei la microfotometru, se poate aprecia conc. cu o eroare de 30-50%.

Modul de lucru este următorul: o cantitate de probă de 10-20 mg . este amestecată cu o cantitate bine determinată de matrice apoi este arsă în arc de curent continuu pînă la volatilizare completă.

Fotometrarea liniilor se face prin raport cu fondul spectral vecin şi comparată cu spectrele etalon fotografiate pe aceeaşi placă. Dacă condiţiile experimentale: prepararea electrozilor, excitaţia, fotografierea spectrelor, compoziţia etaloanelor sînt riguros controlate, aproximaţia este de ± 30%.

In metodele de analiză spectrală, semicantitativă care nu folosesc etaloane interne, se recomandă, pentru a stabiliza emisiile spectrale de a adăuga "un tampon spectral" clorură, sulfat sau carbonat alcalin sau alcalino-pămîntos.

Se cunosc mai multe metode de analiză spectrală semicantitativă clasificate după modul de evaluare a intensităţii liniilor, aceasta fiind în legătură cu concentraţia elementului respectiv.

1. Metoda comparării liniilor spectrale constă în compararea vizuală a spectrului necunoscut cu o serie de spectre etalon înregistrate pe aceeaşi placă în condiţii identice, obţinute, plecînd de la probe sintetice de compoziţie analoagă probei de studiat.

2. Metoda diluării constă în a spectrografia produsul de analizat după ce a fost diluat în aşa fel încît concentraţia elementelor urmă să fie asemănătoare şi pe cît posibil în apropierea concentraţiei elementelor dintr-un produs martor din care, o serie de probe sintetice au fost spectrografiate în aceleaşi condiţii, pe aceeaşi placă.

De ex. probele etalon sînt diluate cu pulbere de grafit în aşa fel încît să se obţină o serie de etaloane care să conţină 1000-100-10-1 p.p.m din fiecare element

Probele de studiat sînt pe de altă parte diluate de 10, x

100, 1000 de ori cu pulbere de grafit, în aşa fel încît dacă X este concentraţia unui element dat în proba iniţială, concentraţia sa devine în produsele diluate x/10-x/100-x/1600.

Probele etalon şi probele de studiat sînt spetrografiate în arc de curent continuu, anodic, la intensităţi de 5 la 10 A.

Intensităţile liniilor sînt apreciate vizual şi caracterizate printr-o valoare numerică cuprinsă între 1, linie aproape vizibilă şi 7 linia cea mai intensă; valoarea zero corespunde absenţei liniei.

Fie de exemplu dozarea elementelor Si, Cu, Ag, B dintr-o probă. Rezultatele sînt date în tabela nr.7.

Tabela nr.7

	Si 2881 Å	Cu 3247 Å	Ag 3281 Å	B 2498 Å
x	7	2	0	0
x/10	6	1	1	0
x/100	4	0	0	0
Etalon 1000 pp.m	4	4	4	4
Etalon 100 pp.m	3	3	3	3
Etalon 10 pp m	2	2	2	2
Etalon 1 pp m	1	1	1	1

Interpretarea este următoarea

Siliciul, în proba diluată de 100 de ori (n/100) corespunde cu intensitatea etalonului 1000 pp.m. (4). Rezultă că concentraţia Si în probă este de ordinul 100.000 pp.m, adică 10%.

Cuprul în proba de diluţie 10 (x/10) prezintă o intensitate analoagă cu Cu din etalonul 1 pp.m, se găseşte deci în concentraţie de 10 pp.m. în produsul nediluat.

Rezultatele obținute pentru Ag sînt tipice: produsul nediluat (x) nu dă linie spectrală la 3281 Å, în timp ce linia spectral apare la diluția 10 (x/10); această creștere a sensibilității rezultă din adăugarea grafitului sub forma de pulbere (efect de matrice). Concentrația Ag este evaluată la în jur de 10 p.p.m.

Borul nu este pus în evidență nici în probele studiate nici în etaloane, totuși se observă o linie slabă a B 2498 Å în etalonul 1 p.p.m. Am putea trage concluzia că concentrația B este inferioară la 1 p.p.m însă este mai prudent de a considera spectrul probei diluat de 10 ori, astfel încît B nu apare în acest produs, deci se găsește într-o concentrație inferioară la 10 p.p.m.

Metoda permite evaluarea de concentrații foarte diferită de la 1 p.p.m la 10% și cuprinde atît analiza semicantitativă a elementelor urmă cît și a elementelor de bază.

3. Metoda apariției liniilor ultime

Spectrul unui element prezintă în general mai multe linii ultime de intensități diferite, însă fiecare din ele nu apare pe placa fotografică decît la o concentrație dată a elementului în sursă. De ex. în condiții spectrografice bine determinate, liniile aluminiului sînt fotografia înregistrabile la următoarele concentrații minime:

3082 Å, 10 p.p.m - 2575 Å, 100 p.p.m - 2367 Å, 300 p.p.m - 2378 Å, 1% - 3054 Å 3% - 3060 Å, 10%.

Sau, prezenta Ag în galene și aliaje pe bază de plumb și staniu, liniile argintului apar la următoarele concentrații: 5465 Å 50 p.p.m - 5209,2,10 p.p.m. - 5471,7 Å și 4212 Å 01% -

5403,8 4874,4 şi 4668,7 0,5% - 4311,4 1%.

Metoda constă deci în apariţia succesivă a liniilor ultime a elementelor în funcţie de concentraţia lor.

La început se înregistrează spectrul unui şir de etaloane în care concentraţia elementului urmărit creşte cu un anumit raport. Pe baza acestor etaloane se stabileşte la ce concentraţie a elementului devin pbservabile diferite linii analitice ale acestuia. Pe baza acestor observaţii se poate determina concentraţia necunoscută a elementului dintr-o probă.

O altă variantă a acestei metode constă în înregistrarea spectrului etaloanelor prin filtru cu 6 sau 10 trepte. Pe baza spectrelor obţinute se poate stabili o corespondenţă între apariţia liniilor ultime pentru o anumită treaptă a filtrului şi o anumită concentraţie.

4. Metoda perechilor omologe

In această metodă se alege o pereche de linii spectrale sau mai multe perechi, care sînt omologe între ele, adică raportul intensităţilor acestor linii I_1/I_2 nu depinde de condiţiile de excitare ale spectrului şi de proprietăţile spectrale ale plăcii fotografice.

O linie aparţine elementului introdus în mod special în probă, standard intern, iar a doua aparţine elementului de dozat.

Această metodă este tot o metodă de comparaţie, însă prin compararea înegririlor perechilor de linii omologe, se înlătură influenţa variaţiilor date de sursa de excitare.

Criteriul de comparaţie este următorul: la o anumită concentraţie în probă, înegrirea liniei matricei este egală

cu înegrirea liniei omoloage a elementului urmărit. In tabel 8 sînt prezentate asemenea perechi de linii care permit stabilirea concentraţiei plumbului în aliaje de staniu.

Tabela 8

Plumb		Staniu		$I_{Pb}=I_{Sn}$ pentru
λanaliz	γexcit.	λcomp.	γ excit.	C_{Pb} (%)
2802,0	5,74	2761,8	4,91	0,1
2873,3	5,63	2761,8	4,91	0,6
2823,2	5,70	2761,8	4,91	1,3
4057,8	4,38	3801,0	4,33	2,0
2802,0	5,74	2850,6	5,41	3,0
2663,2	5,97	2661,3	4,86	10,0

3.9. Analiza spectrografică cantitativă

Analiza spectrală cantitativă se bazează pe faptul că, pentru un element dat intensitatea unei radiaţii de o anumită lungime de undă este proporţională cu concentraţia elementului aflat în probă (Ecuaţia Scheibe-Lomakin).

$$I = a.c^b$$

I - intensitatea liniei

c - concentraţia elementului în procente, p.p.m, etc.

Prin intensitatea liniei se înţelege fie intensitatea absolută a liniei spectrale a elementului analizat, fie intensitatea relativă în raport cu linia spectrală a unui element etalon. In ultimul caz se presupune că intensitatea liniei elementului etalon rămîne neschimbată în întregul interval de concentraţii ale elementului studiat.

"a" şi "b" două constante care depind de condiţiile experimentale. Constanta "a" depinde de matrice, adică de compo-

ziţia totală din care este formată proba; constanta "a" descrie condiţiile de vaporizare şi de excitare a atomilor.

Constanta "b" depinde de autoabsorbţia liniei spectrale, adică liniile nu apar uniform înegrite, în centru sînt mai luminoase decît la margine. Numai în cazul liniilor spectrale care nu suferă autoabsorbţie, adică în cazul concentraţiilor mici cărora le corespund intensităţi mici, b=1.

La concentraţii mari, b<1, acestea sînt liniile spectrale care tind către autoorientare şi sînt notate în tabelele cu linii spectrale cu litera R.

De aceea, analiza spectrală se pretează pentru concentraţii mici, nu pentru concentraţii mari.

Cîşiva factori care depind de tehnica spectrografică fac dificilă determinarea directă a valorii intensităţii, I.

Aceştia sînt:

1. Nu este posibil şi nici necesar să se cîntărească cu precizie o cantitate de probă, deoarece nu poate fi introdusă cantitativ în electrod.

2. Nu este posibil să se reproducă strict în sursă aceleaşi condiţii de la o probă la alta. Chiar dacă condiţiile impuse arcului pot fi controlate, nu există un control asupra fenomenelor care se petrec în arc.

3. Nu poate fi controlat timpul de ardere totală a probei.

4. Procesele care se petrec pe placa fotografică nu pot fi controlate pentru a garanta reproductibilitatea unei densităţi date de imaginea dată de o anumită cantitate de lumină care a ajuns pe placă.

Din această cauză a fost imaginată metoda etaloanelor interne de către GERLACH (1925), metodă care se bazează pe măsurarea comparativă a două radiaţii spectrale aparţinînd, una la elementul de dozat, cealaltă la un element convenabil ales ca etalon intern şi prezent în cantitate cunoscută în sursă.

Succesul determinărilor cantitative depinde de alegerea etalonului intern. Elementul prezent în probă trebue să se afle într-o concentraţie cunoscută sau să fie adăugat în probă şi în standarde în concentraţii bine cunoscute.

Următorii factori trebue luaţi în consideraro la alegerea etalonului intern.

1. Etalonul intern este un element sub forma de metal, oxid sau sare; concentraţia sa trebue să fie în general mică în sursa de excitare.

2. Vitezele de volatilizare a compusului etalon intern şi a elementului de analizat trebue să fie apropiate.

3. Liniile elementului de analizat şi a etalonului intern trebue să aibă potenţiale de excitare vecine.

4. Linia etalonului intern trebuie să prezinte auto absorbţie cît se poate de slabă posibil.

5. Elementul introdus în probă pentru a servi ca etalon intern trebue să fie de înaltă puritate.

6. Cînd elementul etalon intern este adăugat în cantităţi foarte mici la mediul studiat, trebue să ne asigurăm în prealabil că proba nu conţine urme din acest element sau cel puţin că aceste urme sînt neglijabile prin raport la cantitatea elementului etalon adăugat.

7. Liniile alese pentru elementul studiat şi etalon

intern trebue să fie suficient de vecine în spectru.

Tabelul 9 dă cîteva informaţii utile asupra alegerii etalonului intern: temperaturile de fierbere a elementelor şi a oxizilor lor, Tabela 10 dă ordinea de volatilizare a cîtorva elemente: sub forma de elemente, sulfuri, oxizi, sulfaţi, carbonaţi, silicaţi, fosfaţi.

Tabela 9

Temperaturile de fierbere a cătorva elemente şi oxizi stabili

Ag	1950	Ga_2O_3	*pf* 1900	P_2O_5	*s* 350
Ag_2O	*d* > 300	Ge	2700	Rb	700
Al	1800	GeO_2	*pf* 1100	Rb_2O	*d* 400
Al_2O_3	2250	Hf	3200	Rh	4500
As	*s* 615	HfO_2	5400	Ru	4900
As_2O_3	*s* 190	Hg	357	Sc	2400
Au	2600	HgO	*d* 500	Sc_2O_3	4450
Ba	1140	In	1450	Si	2600
BaO	*ca* 2000	In_2O_3	*d* 850	SiO_2	2230-2590
Be	1530	Ir	4400-5300	Sr	1150
BeO	*ca* 3900	K	760	SrO	*pf* 2430
Bi	1470	La	1800	SnO_2	*d* 1130
Bi_2O_3	1890 (?)	La_2O_3	4200	Ta	6000
B	2550	Li	1610	Ta_2O_5	*d* 1470
B_2O_3	1230	Li_2O	*pf* 1700	Te	1390
C	4200	Mn	1900	TeO_2	*s* 450
Ca	1240	MnO	*pf* 1650	Tl	1460
CaO	2850	Mn_3O_4	*pf* 1705	Tl_2O	1080
Cd	767	Mg	1110	Th	5200
CdO	*d* 950-1000	MgO	*pf* 2500-2800	ThO_2	4400
Ce	1400	Mo	3700-5700	Ti	5100
CeO_2	*pf* 1950	MoO_3	*s*	TiO_2	*d* 1640
Co	2900	Na	880	V	3000
CoO	*pf* 1935	Na_2O	*s* 1275	V_2O_5	*d* 1750
Cr	2200	Nb	3700	W	5900-6700
Cr_2O_3	*pf* 1990	Nb_2O_5	*pf* 1520	WO_3	*s*
Cs	670	Ni	2900	Y	*d* 2500
Cs_2O	*d* 360-400	NiO	3380	Y_2O_3	*pf* 2400
Cu	2310	Os	5500	Zn	907
CuO	*d* 1030	Pb	1610	ZnO	*s* 1800
Fe	3000	PbO	*pf* 890	Zr	5050
FeO	*pf* 1420	Pd	2550	ZrO_2	5000
Fe_2O_3	*pf* 1565	Pt	4300		
Ga	2000	P	280		

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabela 10

Ordinea de volatilizare a cîtorva elemente în arc electric

Elemente		Hg > As > Cd > Zn > Sb ≧ Bi. > Tl > Mn. > Ag. Sn, Cu > In. Ga. Ge > Au > Fe. Co. Ni > Pt ≫ Zr. Mo. Re. Ta and W
Sulfuri		As. Hg > Sn. Ge ≧ Cd > Sb. Pb ≧ Bi > Zn. Tl > In > Cu > Fe. Co. Ni. Mn. Ag ≫ Mo. Re
Oxizi (se aplică de asemenea la: sulfaţi, carbonaţi, silicaţi şi fosfaţi	1. Volatile	As. Hg > Cd > Pb. Bi. Tl > In. Ag. Zn > Cu. Ga > Sn > Li. Na. K. Rb. Cs >
	2. semivolatile	Mn > Cr. Mo?. W?. Si. Fe. Co. Ni > Mg > Al. Ca. Ba. Sr. V >
	3. Nevolatile	Ti > Be. B?. Ta. Nb > Sc. La. Y şi unele pămînturi rare > Zr, Hf.

Fie Ix şi I_E intensităţile liniilor elementului de dozat X şi a elementului etalon intern E, de concentraţii Cx şi C_E în sursa de excitaţie, cărora le corespund egalităţile:

$$I_x = a_x C_x^{b_x} \quad \text{şi} \quad I_E = a_E C_E^{b_E}$$

(a_x, a_E, b_x şi b_E sînt constante deja definite), de unde rezultă

$$\log \frac{I_x}{I_E} = \log \frac{a_x}{a_E} + \log C_x^{b_x} - \log C_E^{b_E}$$

Deoarece $C_E^{b_E}$ este constantă, ecuaţia devine:

$$\log \frac{I_x}{I_E} = \log \frac{a_x}{a_E} + b_x \log C_x$$

curba $\log \frac{I_x}{I_E}$ în funcţie de $\log C_x$ permite să se definească precizia analizei.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Precizia dozării este cu atît mai mare cu cît panta dreptei definită de relaţia de mai sus este mai accentuată; aceasta depinde de b_x, deci de linia măsurată.

Alegerea unei linii are o mare importanţă, deoarece de ea depinde precizia analizei.

Metode cu trei etaloane

Metoda cu trei etaloane este principala şi cea mai simplă metodă de analiză spectrală cantitativă. Analiza prin această metodă se face fotografiind, în condiţii identice şi pe aceeaşi placă, spectrele probelor care se examinează şi trei sau mai multe probe etalon. Pentru a mări precizia rezultatelor, spectrele fiecărui etalon şi ale fiecărei probe se fotografiază de cîte trei ori. Pe spectrogramele obţinute se măsoară înegrirea liniilor elementului care se determină şi ale elementului de comparaţie.

Să considerăm din nou relaţia care ne dă legătura dintre intensitatea relativă şi concentraţie.

$$\log R = \log \frac{I_X}{I_E} = b \log C + \log a$$

unde I_x este intensitatea elementului de dozat X şi I_E intensitatea etalonului intern.

Pentru plăcile fotografice există o relaţie între intensitatea liniei spectrale I şi înegrirea S determinată de această intensitate. $S = \gamma \log I - i$

Pentru liniile spectrale λ_x şi λ_E ale perechii analitice alese, se pot scrie [illegible] relaţiile:

$S_X = \gamma_X \log I_X - i_X$ şi $S_E = \gamma_E \log I_E - i_E$

Să presupunem că aceste două linii spectrale sînt atît de apropiate între ele, încît proprietăţile emulsiei fotografice sînt identice. In aceste condiţii $\gamma_X = \gamma_E$ şi $i_X = i_E$.

In cazul ipotezei de mai sus, se poate obţine o expresie mai simplă pentru diferenţa de înegrire a acestor două linii spectrale:

$$\Delta S = S_X - S_E = \gamma \log \frac{I_X}{I_E} = \gamma \log R.$$

Relaţia poate fi scrisă introducîndu-se în locul intensităţilor relative diferenţa de înegrire între două linii spectrale:

$$\Delta S = \gamma b \log C + \gamma \log a$$

Această relaţie reprezintă expresia analitică a diagramei de etalonare obţinută prin metoda celor trei etaloane.

Deoarece în această relaţie coeficientul de contrast al plăcii γ intră sub formă explicită, rezultă aplicabilitatea ei numai pentru o placă dată, cu condiţia ca probele analizate şi probele etalon să fie fotografiate în aceleaşi condiţii, pe aceeaşi placă.

Dacă se aplică metoda celor trei probe etalon, trebue să se efectueze următoarele operaţii:

1. Se alege o grupă de cel puţin trei probe etalon.

2. Se fotografiază aceste probe etalon pe aceeaşi placă fotografică împreună cu probele analizate, în aceleaşi condiţii de timp de expunere precum şi de funcţionare a spectrografului, fantă, timp de iluminare etc.

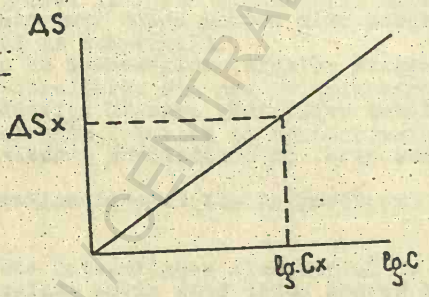
3. După developarea şi uscarea plăcii fotografice, se măsoară pentru toate liniile analitice alese înegrirea S.

4. Se calculează mărimile ΔS, diferenţele înegririlor perechilor analitice pentru toate fotografiile.

5. Se înscriu pe axa abciselor log. C probelor etalon, iar pe axa ordonatelor mărimile ΔS obţinute.

Prin punctele obţinute se duce o linie dreaptă care reprezintă diagrama de etalonare construită pentru placa fotografică dată.

6. Pentru determinarea concentraţiei unei probe se măsoară mărimea ΔS pentru proba respectivă, se citeşte pe ordonata diagramei de etalonare, se duce o dreaptă paralelă cu axa abciselor pînă întîlneşti dreapta de etalonare, iar pe abcisă se citeşte concentraţia căutată.



Metoda cu trei etaloane impune condiţia ca atît probele de analizat cît şi etaloanele să fie înregistrate pe aceeaşi placă. Rezultă o anumită limitare datorită dimensiunii plăcii spectrale. Metoda se mai numeşte şi metoda "plăcii legate".

Pentru analiza mai multor probe decît încap pe o placă spectrală se foloseşte metoda factorului de transformare.

Metoda factorului de transformare

Se poate folosi curba analitică construită prin metoda celor trei etaloane, dacă se iau în consideraţie proprietăţile plăcii spectrale cu ajutorul factorului de transformare; în acest caz este necesar să se ia în considerare variaţiile lui γ la trecerea de la o placă spectrală la alta.

Să ne limităm la cazul cînd înegririle măsurate se află pe porţiunea rectilinie a curbei caracteristice. In acest caz, problema se reduce la stabilirea variaţiei coeficientului de contrast.

Diagrama de etalonare poate fi exprimată, în acest caz prin formula

$$\Delta S = \gamma (b \log C + \log a)$$

Să considerăm că pentru o probă etalon oarecare cu concentraţia C s-a măsurat diferenţa de înegrire ΔS a perechii analitice, pe două plăci şi s-a obţinut pentru prima placă valoarea $\Delta S_1 = \gamma_1 \log \frac{I_1}{I_0}$ şi pentru placa a doua $\Delta S_2 = \gamma_2 \log \frac{I_1}{I_0}$.

De unde $\frac{\Delta S_1}{\Delta S_2} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = K.$

Se vede că raportul diferenţelor de înegrire reprezintă de asemenea şi raportul coeficienţilor de contrast al celor două plăci spectrale examinate.

Din această relație se vede că trecerea de la diferența de înegrire ΔS_2, măsurată pe placa a doua, la diferența de înegrire ΔS_1, măsurată pe prima placă, se poate realiza printr-o simplă înmulțire.

$$\Delta S_1 = K \Delta S_2$$

De aceea factorul K a căpătat denumirea de factor de transformare.

Cunoscînd acest factor K_i pentru o placă spectrală oarecare i (în raport cu prima placă) se poate stabili ușor o relație între diferențele de înegrire ΔS_i ale acestei plăci și diferențele de înegrire ale primei plăci:

$$\Delta S_1 = \Delta S_i K_i$$

Metoda se simplifică dacă pentru a compara două plăci spectrale, se vor face cîteva expuneri cu filtru cu trei trepte. Important este să avem două spectre cu înegriri diferite obținute cu transparența S_1=50% și S_2=100%. In acest caz diferența înegrirlor acestor trepte va fi:

$$\Delta S_{12} = S_1 - S_2 = \gamma \log \alpha_{12},$$

De unde $\gamma = \frac{\Delta S_{12}}{\log \alpha_{12}}$

unde $\log \alpha_{12}$ este logaritmul transparenței relative a treptelor alese.

Dacă pe altă placă spectrală se înregistrează, prin același filtru cu trei trepte, spectrul pentru treptele 1 și 2, atunci, pentru această placă spectrală

$$\gamma' = \frac{\Delta S_{12}}{\log \alpha_{12}}$$

Factorul de transformare este dat de relaţia:

$$K = \frac{\gamma}{\gamma'} = \frac{\Delta S_{12}}{\Delta S'_{12}}$$

Cunoscînd valoarea factorului de transformare K, pentru a determina concentraţia elementului X de pe o altă placă spectrală, se măsoară înegrirea S_X şi înegrirea elementului standard intern S_E a cărui concentraţie este cunoscută, C_E.

Se rezolvă ecuaţia:

$$\Delta S = S_X - S_E = \frac{\gamma}{K} \log \frac{C_X}{C_E} \quad \text{de unde}$$

$$K \Delta S = \gamma \log \frac{C_X}{C_E}$$

In acest mod putem face analiza probelor a căror spectre au fost înregistrare pe alte plăci.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

B I B L I O G R A F I E

Ahrans L.H. and Taylor S.R. — Spectrochemical Analysis Addison-Wesley Publishing Company Inc.London, England, 1961.

Bârcă-Gălăţeanu D, Giurgea M, Yova I., Sahini V, Truţia A., Tiţeica R — Introducere în spectroscopia experimentală. Ed.tehnică, Buc.,1966.

Bastron H,Barnett P.R. and Murata K.Y. — Method for the Quantitative Spectrochemical Analysis of Rocks, Minerals, Ores and other Materials by a Powder D-C Arc Technique. Geological Survey Bulletin 1084-G. U.S.Governement Printing Office, Washington, 1960.

Morris Slavin — Emission Spectrochemical Analysis. Ed. Wiley-Interscience New-York, 1971.

Morrison S.H.,editor — Trace Analysis. Phydical methods New York, Interscience, 1965.

Mika J and Török Tibor — Analytical Emission Spectroscopy. Akademiai kiado, Budapest, 1973.

Myers A.T.,Havens R.G. and Dunton P.Y. — A Spectrochemical Method for the Semiquantitative Analysis of Rocks, Minerals, and Ores.Geological Survey Bulletin 1084-I. United States Government Office, Washington, 1961

Pinta M. — Recherche et dosage des élèments traces. Ed.Dunod Paris, 1962.

Procofiev V.K. — Metode fotografice de analiză spectrală cantitativă a metalelor şi aliajelor. Institutul de documentare tehnică Bucureşti. Ed.de Stat pentru literatură tehnico-ştiinţifică. Moscova 1951.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Rusanov A.K. — Analiza spectrografică a rocilor şi mineralelor.

Saidel A.N., Procofiev V.K. şi Raiski S.M. — Tables of Spectrum Lines Veb. Verlag Technick. Berlin, 1955.

Singurel G. — Spectroscopie. Probleme practice. Partea I. Univ.Al.I.Cuza Iaşi, 1974.

The Lord Energlyn — Analytical Geochemistry Ed.Elsevier London, 1971.

Török T şi Zimmer K. — Quantitative evaluation of Spectrograms. Akademiaikiado, Budapest, 1972.

Welcher F.Y. — Standard methods of chemical Analysis vol.III A şi III B. Instrumental Methods. Princeton, 1960.

Whiffen D.A. — Spectroscopia. Ed.Ştiinţifică, Bucureşti, 1970.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

4. SPECTROGRAFIE SI SPECTROFOTOMETRIE CU FLACARA

4.1. Generalitäti

Aplicarea spectrografiei cu flacără la analiza elementelor urmă rămîne limitată din cauza energiei relativ scăzute a flăcărilor clasice. Metoda este totuşi suficient de exploatată aşa că putem pune în evidenţă proprietăţile esenţiale şi să definim posibilităţile de aplicare la analiza elementelor urmă.

4.2. Aparatură. In Fig.24 este dată schema generală a unei instalaţii de spectrofotometrie sau spectrografie cu flacără propriu-zisă, cuprinde:

1. Dispozitivul de pulverizare este un pulverizator de tip special care transformă soluţia de analizat în ceaţă. Fig. 25, 26, 27, 28. Ele funcţionează cu oxigen sau aer (gaz comprimat sau compresor). Sursa de gaz la ieşire este prevăzută cu un dispozitiv care permite reglajul precis al debitului pulverizării, un manometru permite un control permanent.

2. Arzătorul este alimentat cu ceaţă formată din soluţia de analizat şi de gazul combustibil. Gazele sînt amestecate, fie înainte de introducerea lor în arzător, fie în interiorul arzătorului. Sursa de combustibil este o butelie de gaz comprimat, debitul este reglat la eşire, presiunea gazului este controlată în permanenţă de un manometru. Se folosesc arzătoare zise "cu injecţie directă" unde ceaţa se formează direct în flacără.

Flacăra este plasată la cîţiva centimetri de fanta aparatului dispersiv.

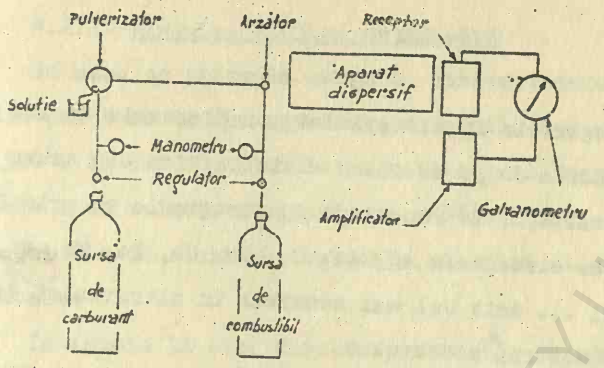


Figura 24. Schema de principiu a unui spectrofotometru cu flacără

După proprietățile aparatului spectral, se disting, spectrografia cu flacără cu înregistrarea spectrului pe placă și spectrofotometria cu flacără unde emisia caracteriatică este direct măsurată de un receptor fotocelular. Dispunem de trei procedee de separare a radiațiilor: filtre optice, prismă și rețea. Separarea radiațiilor prin filtre optice este rezervată analizei de rutină a elementelor, Na, K, Ca, Li și Sr. Problemele analitice se referă mai degrabă la elementele majore decît la elementele urmă: mediul studiat prezintă în general în flacără un spectru suficient de simplu pentru ca liniile caracteristice să poată fi izolate de către filtre.

Analiza elementelor urmă necesită întrebuințarea fie a unui spectrograf cu prismă de cuarț sau de sticlă cu dispersie medie, sau a unei rețele, echipat cu un receptor fotoelectric cu fotomultiplicator de electroni pentru regiunea 260-600nm și cu celulă Cs-Ag pentru regiunea roșie a spectrului.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Spectrografele în ultraviolet, cu dispersie înaltă 220-700nm întinzîndu-se pe 60 cm nu sînt practice din cauza slabei lor luminozităţi. Se recomandă spectrografele cu prismă de cuarţ, deoarece elementele Ag, Au, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pd, Ru, Sr, Tl ... emit cel mai sensibil în ultraviolet dau în domeniul albastrul al spectrului.

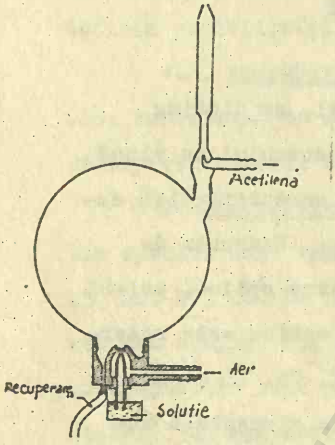


Figura 25

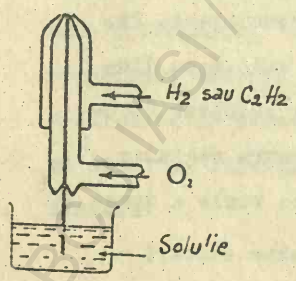


Figura 27

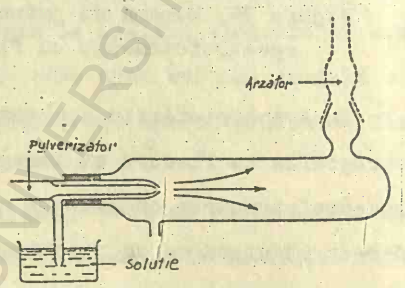


Figura 26

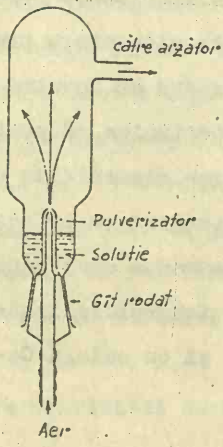


Figura 28

IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

4.2.1. Alegerea tipului de flacără

In ceea ce priveşte sursa de excitare care este flacăra, din punct de vedere spectral, flăcările dau temperaturi între 1500°C şi 3000°C. funcţie de natura lor: Energiile lor de excitare sînt relativ mici putînd excita numai elementele cu potenţial mic de excitare, metalele alcaline şi alcalino-pămîntoase.

In tabela 11 sînt date temperaturile flăcărilor care sînt frecvente folosite la analiza elementelor urmă.

O proprietate importantă a sursei de excitare şi care trebue luată în considerare, este fondul spectral al flăcării.

Acest fond spectral care se repartizează în spectru cu intensităţi variabile, limitează sensibilitatea dozărilor.

Flacăra oxiacetilenică care este frecvent folosită deoarece dă temperaturi în jur de 3000°C dă un fond spectral apreciabil care limitează posibilităţile sale de folosire. Flacără aer-acetilenă fiind mai uşor de realizat este cel mai des folosită la analiza unor elemente urmă.

Au fost studiate şi alte tipuri de flăcări în vederea folosirii lor în analiza spectrală de omisie cu flacără. Dintre acestea cităm:

1. Flacăra cu hidrogen atomic atinge temperatura de 3760°C.

2. Flacăra cu ozon bazată pe transformarea ozon-oxigen, atinge temperatura de 2400°C capabilă de a excita anumite elemente, însă a cărei avantaj principal este lipsa totală a fondului spectral.

Tabela 11

Temperaturile cîtorva flăcări

Combustibil	Carburant	Reacţii teoretice	Combustibil la %	Temperatura maximă °C
H_2	O_2	$H_2+1/2\ O_2=H_2O$	78	2660
	Aer	$H_2+1/2\ O_2=2N_2=H_2O+2N_2$	31,6	2045
Propan	O_2	$C_3H_8+5O_2=3CO_2+4H_2O$		2850
	Aer	$C_3H_8+5O_2+20N_2=3CO_2+4H_2O+20\ N_2$	4,15	1925
Buton	O_2	$C_4H_{10}+6,5O_2=4CO_2+5H_2O$		2900
	Aer	$C_4H_{10}+6,5O_2+26N_2=4CO_2+5H_2O+26N_2$	3,2	1895
Acetilenă	O_2	$C_2H_2+O_2=2CO+H_2$	44	3100
	Aer	$C_2H_2+O_2+4N_2=2CO+H_2+4N_2$	9	2325

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

3. Flacăra fluor-hidrogen atinge temperatura de 4000°C însă prezintă marele dezavantaj al vitezei foarte mari de combustie, 100 m/s.

4. Pentru a oxida H_2, C_2H_2 și alți combustibili se recomandă folosirii fluorurii de perclorii ClO_3F, gaz ușor de manipulat și utilizabil în arzătoarele clasice.

Temperatura flăcării hidrogen-fluorură de perclorii atinge 3300°C; metalele dau cîteodată spectrele benzilor moleculare (fluoruri și cloruri) și linii atomice.

Sensibilitatea spectrală poate fi mărită folosind soluții organice în locul soluțiilor apoase.

5. Flacăra cu cianogen-oxigen este extrem de exotermă, dînd 4560°C la presiunea atmosferică. Viteza reacția de combustie.

$C_2N_2+O_2 \rightarrow 2CO+N_2$ este analoagă flăcării

C_2H_2- aer , 1,76 m/s.

Cianogenul este un gaz ușor de manipulat, a cărui miros permite cu ușurință decelarea sa. Produsele de combuștie sînt inofensive deoarece CO arde imediat și se transformă în CO_2.

Fondul spectral limitează sensibilitatea spectrografică și este datorită combustiei CO. Comparativ cu flăcările clasice, flacăra cianogen-oxigen permite dozarea, cu bună sensibilitate, a elementelor Be, Mo, Sn, V care nu pot fi dozate în flacăra acetilenă-aer sau acetilenă-oxigen.

6. Temperaturi mult mai ridicate se obțin folosind C_2N_2 sub presiune, de ex. 4630°C la 2 atm., 4780°C la 10 atm. Prin înlocuirea oxigenului cu ozon se obține 5000°C.

7. Se recomandă folosirea nitrurii de carbon ca combustibil cu oxigen sau ozon, cînd are loc reacţia:

$C_4 N_2 + 2O_2 \longrightarrow 4CO + N_2$, care dă la 1 atm. 5000°C iar la 10 atm, 5300°C; cu ozon, reacţia este

$C_4 N_2 + 4/3\ O_3 \longrightarrow 4CO + N_2$ obţinîndu-se la presiunea atmosferică 5200°C iar la 10 atm 5700°C

4.2.2. Sensibilitatea emisiunilor flăcării

Se poate defini sensibilitatea spectrografică a analizei unui element în soluţie, prin concentraţie minimă care dă pe placă o înegrire diferită de fondul spectral pentru a fi pusă în evidenţă cu densiometru; rezultă din această definiţie că sensibilitatea, pentru o linie dată, depinde de natura flacării pe de o parte, şi de condiţiile spectrografului şi ale fotometrului pe de altă parte.

In acelaşi mod, în spectrofotometrie, sensibilitatea este definită prin concentraţia minimă a elementului care dă o linie de intensitate suficientă diferită de a fondului spectral, pentru a fi înregistrată de receptorul fotocelular.

4.2.3. Flacăra acetilenă-aer

In tabelul 12 sînt date valorile sensibilităţilor spectrofotometrice pentru flacăra acetilenă aer definită ca mai sus Este vorba de valori medii neţinînd cont de interferenţele care sînt capabile de a modifica cît de puţin.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabela nr.12

Sensibilităţi şi lungimile de undă a liniilor elementelor în flacăra acetilenă-aer.

Element	λ nm	Sensibilit. g/cm^3	Element	λ nm	Sensibilit. g/cm^3
Ag	328,1	0,5	Ca	422,7	0,4
Au	267,6	20	Cd	326,1	200
Ba	553,5	150	Co	352,7	10
Cr	357,9	5	Li	670,8	0,007
Cs	455,5	50	Mg	285,2	5
Cu	324,7	0,3	Mn	403,1	0,3
Fe	386,0	5	Na	589,2	10
Hg	253,6	200	Ni	341,5	12
K	404,4/4,7	8	Pb	40.58	120
			Pd	363,5	20
			Rb	420,2	8
			Rn	372,6	10
			Sr	460,7	0,2
			Te	377,6	0,4
			Zn	307,2	30000,0

Sensibilităţile sînt exprimate în g/cm^3 soluţie care alimentează flacăra; condiţii operatorii: flacără acetilenă-aer, spectrograf cu prismă de cuarţ, dispersie medie, timp de expunere variabil funcţie de element, însă de ordinul a cîtorva minute.

Examenul valorilor sensibilităţilor arată posibilităţile flacării în analiza elementelor urmă: să presupunem, de ex. că un element X se găseşte într-un mediu şi are o concentraţie medie de 1 pp.m.; dacă mineralizaţia se efectuează pe 1 g de probă a cărui reziduu este solubilizat în 10 ml., concentraţia medie a elementului, în extras este de 0,1 μg/cm^3; pentru ca metoda analitică să fie valabilă, sensibilitatea trebue să

permită defectarea unei concentraţii cel puţin de 10 ori mai mică adică 0,01 $\mu g/cm^3$; dacă aceste condiţii nu sînt îndeplinite trebuesc modificate condiţiile mineralizaţiei şi de solubilizare pentru a avea în acelaş volum de soluţii extrasă, o probă de 10 sau de 100 de ori mai concentrată.

Practic, spectrografia cu flacără de acetilenă-aer este **inaplicabilă** la dozarea următoarelor elemente urmă: Au, B, Cd, Co, Hg, Ni, Pb, Rh, Ru, Zn. Este recomandabilă pentru elementele: Ag, Ca, Cs, Cu, K, Mn, Na, Rb, Sr, Tl în măsura în care proba se pretează la mineralizaţii şi la solubilizare în condiţii conforme cu exigenţele sensibilităţii, şi atît timp cît condiţiile experimentale se pretează la fiecare caz particular.

4.2.4. Interacţiuni în spectrofotometria cu flacără

Elementele care constituie mediul de studiat, sînt adesea surse de interacţiuni sau de perturbaţie asupra elementelor care trebuesc dozate spectrofotometric. Tehnica clasică de analiză constă în măsurători fotometrice relative, prin raport la o gamă de soluţii etalon preparate în condiţii convenabile, care este necesar să fie precizate.

Introducere în flacără, a probei de analizat, în soluţie apoasă, are în general ca efect reducerea timpului sursei de excitare şi ca urmare a scăderii intensităţii emisiei; altfel spus, intensitatea liniilor în flacără este funcţie de masa globală şi de natură substanţei care întovărăşeşte elementele studiate. Analiza fiind făcută în soluţie, în primul rînd trebue luată în considerare natura însăşi a soluţiei; proba mineralizată este dizolvată într-un acid diluat (HCl, HNO_3 sau H_2SO_4); natura

şi concentraţia acidului trebuie să fie aceeaşi şi pentru soluţiile de etalon, deoarece dacă se introduce în flacără, o cantitate dată dintr-un element, intensitatea spectrală a liniei care caracterizează elementul, variază în funcţie de natura anionului care însoţeşte metalul de studiat.

Cîteva metale, ioni sau compuşi, au o interacţiune caracteristică asupra anumitor elemente, în particular metalele alcalino-pămîntoase: Al, fosfaţi, silicaţi, au în concentraţii scăzute un efect depresiv intens asupra liniilor Ca, Ba, Sr. Aceste fenomene sînt datorită combinaţiilor chimice sau absorbţiei spectrale care au loc chiar în însăşi sursa de excitare.

O altă cauză de interacţiuni, este interacţiunea fondului spectral dat de însăşi elementele de dozat. Spectrele anumitor elemente Mn, Mg, Sc, Y, La .. pot, din acest punct de vedere să fie jenante, în special în spectrofotometria directă, de aceea este preferabilă o spectrofotometrie pe placă.

La punerea la punct a unei anumite tehnici de lucru trebue să ţinem cont de aceste fenomene. Se pot reduce, toate aceste cazuri de erori, în primul rînd printr-o preparare corectă a probei, separînd în prealabil elementele urmă, făcînd solubilizarea lor într-un mediu convenabil şi în al doilea rînd printr-un etalonaj spectrofotometric cu grijă ales şi corect efectuat.

4.3. Metode practice de dozare a elementelor

Se recomandă următorul mod de lucru:

După mineralizarea probei, constituenţii majori sînt separaţi, reziduul este reluat cu un volum minim de acid

(HCl sau HNO_3 sau H_2SO_4), diluat apoi de 10 ori. Volumul final al soluţiei trebue să fie conform exigenţelor sensibilităţii definite de natura elementelor de analizat, şi de tipul aparatului utilizat; O serie de soluţii etalon de compoziţie analoagă soluţiilor probei serveso la etalonajul spectrofotometric.

Timpul de expunere, variabil de la 10 s la mai multe minute, şi lărgimea fantei trebuesc determinate în prealabil cu mare grijă, deoarece de ele depind sensibilitatea şi precizia determinărilor; se recomandă să se fotografieze de 2 ori acelaşi spectru pentru aceeaşi probă. Prin folosirea unei surse de excitare suficient de stabile, nu este necesară folosirea unui etalon intern.

Proprietăţile fizice: densitate, viscozitate, capilaritate, temperatura soluţiilor şi a etaloanelor trebue să fie aceleaşi ca şi parametrii flăcării.

Pentru a ţine cont de fondul spectral, se determină densitatea optică a liniei:

$D=\log(I_0/I)$ unde I_0 este valoarea fluxului luminos după traversarea fondului spectral din vecinătatea liniei şi I valoarea fluxului după traversarea liniei. Curba de etalonaj se trasează luînd în ordonată valorile densităţilor optice astfel definite şi în abcisă concentraţiile sau logaritmii concentraţiilor.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITARĂ

BIBLIOGRAFIE

Conway J.B. şi Grosse A.V - La flamme cyanogène-oxygène sous presion - J.Amer. Chem. Soc. 80, 2072 (1958).

Deak J.A. - Flame Photometry - Ed.Mc.Graw Hill, 1960.

Grosse A.V. şi Kirschenbaum A.D. - La flamme prémélangée hydrogène-fluor et sa vittesse de combustion. J.Amer. chem. Soc.77,5012(1955).

Pinta M. - Recherche et dosage des elements traces Ed.Dunod Paris, 1962.

Schmauch G.E. şi Serfass E.Y. - Emploi du fluorure de perchloryle dans la photometrie de flamme. - Anal.chem. 30, 1160(1958).

Streng A.G. şi Grosse A.V. - La flamme pure ozone-oxygène - J. Amer.chem. Soc.79,1517(1957); la flamme prémélangée ozone-hydrogène. J.Amer.Chem.Soc. 79,3296(1957); la flamme prémélangée ozone-cyanogène-J. Amer.Chem.Soc. 79, 5583(1957).

Kirshenbaum A.D. şi Grosse A.V. - Combustion du sous-nitrure de carbon et méthode chimique pour la production de températures continues s'étendant de 5000-6000°K. J. Amer.Chem.Soc. 78,2020(1956).

Vallee B.L. şi Baker M.R. - Flamme cyanogène-oxygène comme source spectroscopique Anal.Chem.27,320(1955).

Vallee B.L. şi Margoshes M. - Appareillage et principe de la spectrométrie de flamme. Anal. chem. 28, 175(1956).

Wilson R.H., Conway Y.B., Engelbrecht A şi Grosse A. - La flamme-hydrogène-fluor - J.Amer.chem.Soc.73,5514(1951).

BCU IAŞI FONDUL UNIVERSITAR LIBRARY

5. ANALIZA SPECTROGRAFICA PRIN EXCITATIA CU LASER

5.1. Consideraţii teoretice

Cuvîntul LASER este o prescurtare a "Light Amplifier by Stimulated Emission of Radiation" şi care înseamnă "amplificarea luminii prin emisie stimulată de radiaţie". Principiul de funcţionare al generatoarelor Laser este legat de legea fundamentală de emisie a radiaţiei electromagnetice de către un sistem atomic.

Prin sistem atomic se înţelege o moleculă, un atom sau un ion a căror electroni se află în anumite stări energetice bine determinate şi cărora le corespund anumite nivele de energie.

Dacă o undă electromagnetică interacţionează cu un sistem atomic, energia undei absorbite face ca sistemul atomic să treacă într-o stare energetică excitată, mai bogată în energie, apoi sistemul respectiv emite energia cîştigată, avînd loc o tranziţie de pe un nivel superior pe unul inferior. Această tranziţie poate să aibă loc fie spontan, energie emisă de surse de excitaţie, folosite în spectroscopie), fie în mod indus sau stimulat de către o radiaţie, din afară, cu aceeaşi frecvenţă cu cea corespunzătoare tranziţiei considerate (Laser). Aceasta este diferenţa importantă dintre originea şi proprietăţile celor două tipuri de radiaţii.

Cînd o astfel de undă interacţionează cu un sistem atomic, acesta va fi excitat prin trecerea sa de la starea fundamentală i la o anumită stare energetică cuantificată superioară j, de unde el poate reveni la starea fundamentală de la care a plecat, prin eliberarea energiei cîştigate sub forma de radiaţie cu frecvenţa ν_{ji} dată de relaţia lui Bohr:

$$h\nu_{ji} = W_j - W_i$$

unde W_i - energia stării fundamentale a sistemului atomic

W_j - energia stării excitate

h - constanta lui Plank.

Pentru a avea loc un efect Laser prima condiţie este ca $W_j > W_i$. In condiţii obişnuite de echilibru termodinamic, numărul de sisteme atomice ce au energia unui anumit nivel, adică populaţia nivelului (de ex. pentru nivelul stării inferioare i), este dat de relaţia de distribuţie a lui Boltzmann:

$$N_i = C\, e^{-\frac{W_i}{KT}}$$

unde: N_i - populaţia nivelului i, adică numărul sistemelor atomice pe nivelul i;

W_i - energia nivelului i;

K - constanta lui Boltzmann;

T - temperatura absolută a ansamblului de sisteme atomice;

C - constanta de normare.

Pentru nivelul energetic superior j, populaţia de atomi, N_j, în mod obişnuit este mai mică decît pe nivelul inferior, deoarece $N_j < N_i$.

Saltul de energie de la un nivel la celălalt, este însoţit de următoarele fenomene cuantice de radiaţie electromagnetică:

Absorbţia de radiaţie. Trecerea unui sistem atomic de pe un nivel fundamental pe un nivel excitat, sau de pe un nivel inferior pe unul superior nu poate avea loc decît prin absorbţie de energie.

Emisie spontană. Orice sistem atomic în stare excitată tinde în mod spontan să revină în starea cea mai stabilă (starea fundamentală), prin cedarea surplusului de energie sub formă de emisie spontană. In acest caz populaţia nivelului superior N_j scade, iar diferenţa de energie se regăseşte sub forma de cîmp electromagnetic "emis". Radiaţia spontană a unui atom este independentă de a celorlalţi atomi, adică nu depinde de existenţa vreunui cîmp exterior, iar în cazul surselor de excitaţie clasice, flacără, arc, scînteie, radiaţia rezultată este practic, în întregime datorată emisiei spontane.

Emisie stimulată. Dacă revenirea atomului pe nivelul energetic inferior este provocată, indusă sau stimulată de existenţa unui cîmp electromagnetic exterior atomului de frecvenţă ν_{ji}, definim procesul emisiei stimulate.

In concluzie, cînd un foton este absorbit de un sistem atomic, energia fotonului este convertită în energia internă sistemului, care trece într-o stare energetică excitată.

Sistemul respectiv poate emite energia cîştigată fie în mod spontan, fie în urma stimulării de către un foton din afară, de energie egală cu a fotonului care ar putea fi emis în mod spontan. Rezultatul este că fotonul incident este multiplicat prin fotonul emis.

La scară macroscopică, într-un mediu cu atomii distribuiţi pe nivelele energetice W_i şi W_j, în prezenţa unui cîmp electromagnetic de frecvenţă $\nu_{ij} = \frac{W_j - W_i}{h}$, toate cele trei procese descrise pot interveni în sistem.

Dacă $N_j < N_i$ va predomina absorbţia radiaţiei electromagnetice.

Dacă $N_j > N_i$ va predomina emisia stimulată a radiaţiei electromagnetice.

In condiţii normale, de echilibru termodinamic, constatăm că $N_j < N_i$, dacă mediul se comportă ca absorbant.

Cînd se realizează condiţia $N_j > N_i$, ce exprimă o inversie de populaţie, mediul amplifică radiaţia de frecvenţă γ_{ji}, devenind laser.

Deci radiaţia emisă în mod stimulat va depăşi în intensitate pe cea absorbită, numai cu condiţia ca pe nivelul superior, excitat, să existe mai multe sisteme atomice decît pe nivelul inferior, neexcitat. Un astfel de ansamblu de sisteme atomice care comportă o anumită inversiune de populaţie, este instabil din punct de vedere termodinamic, fiind capabil de a acţiona ca amplificator al radiaţiilor de frecvenţă proprie γ_{ji}.

In mod foarte general, prin inversie de populaţie se înţelege realizarea unui surplus de populaţie pe nivelul superior de tranziţie laser. Procesul de transfer al sistemelor atomice din starea fundamentală în stările excitate, superioare a fost numit "pompaj".

In practică inversia de populaţie se realizează, de regulă între două nivele de energie excitate, deoarece nivelul fundamental, care este format din atomi neexcitaţi, este foarte populat, astfel încît realizarea inversiunii între nivelul fundamental şi un nivel excitat pare dificilă.

In laserele folosite pentru analizele spectrochimice de exemplu laserul cu rubin, inversia de populaţie este posibilă printr-un proces simplu bazat pe un sistem cu trei nivele. Pentru a explica acest proces să luăm exemplul unui element al cărui atom are două nivele de energie foarte strîns asociate,

W_2 şi W_3 şi un nivel fundamental W_1. In acest caz, $W_1 \ll W_3 > W_2$ şi energia relativ mică produsă la tranziţia $W_3 \rightarrow W_2$ este transformată în căldură. Populaţia acestor stări energetice, conform legii lui Boltzmann este în general $N_1 \gg N_3 < N_2$.

Cînd un atom cu structura nivelului energetic descrisă, este iradiat cu un foarte intens pompaj de lumină de frecvenţă $\gamma_{3,1}=(W_3-W_1)/h$, este posibil ca nivelul excitat 3, să ajungă la saturaţie. Deci la saturaţia populaţia nivelului 3, N_3 devine aproximativ egală cu populaţia nivelului, 1, N_1.

Cînd timpul de relaxare pentru tranziţia $W_3 \rightarrow$ '2 este scurt, raportul populaţiilor celor două nivele energetice nu poate devia foarte mult de la legea lui Boltzmann adică $N_3 < N_2$. In starea de saturaţie, cînd $N_1=N_2$ urmează că, dacă timpul de relaxare a tranziţiei $W_2 \rightarrow W_1$ este relativ lung, atunci $N_2 \gg N_1$ şi numărul de electroni în această stare metastabilă poate fi foarte mare în comparaţie cu starea fundamentală.

In această "stare activată" nivelul de energie E_2 poate conţine un exces de energie $W_2-W_1=h\gamma$ suficient pentru producerea şi menţinerea unei emisii induse. Această stare poate apare numai atunci cînd intensitatea pompajului de lumină extern care excită laserul, este suficient de ridicată.

Primul laser din lume construit de Dr.Theodore H.Maiman (1960) pe baza consideraţiilor teoretice enunţate mai sus, constă dintr-o bară de rubin sintetic (de lungime (20-250 mm şi cu diametru de 3-20 mm) care din punct de vedere chimic, este un cristal de oxid de aluminiu, care conţinea în reţea, ca impuritate urme de crom (500 ppm Cr), aşa numitul activator optic care-i dă pietrei preţioase culoarea roşie.

Materialul din care este făcut un laser solid este deci compus dintr-un sistem elementar activ şi un mediu neutru din punct de vedere optic. In sistemul elementar activ au loc procesele de absorbţie şi emisie, în timp ce oxidul de aluminiu este o matrice în care sistemul atomic activ este distribuit omogen.

Această bară a fost şlefuită la ambele capete în aşa fel încît cele două feţe să fie perfect paralele, apoi un capăt a fost argintat transformîndu-l într-o oglindă care să fie în stare să reflecte toate razele luminii care cădeau asupra sa. Celălalt capăt a fost argintat numai pe jumătate avînd o transmitanţă de 2-4%. După ce o cantitate sufici entă de energie luminoasă era acumulată, aceasta ţîşnea prin capătul argintat pe jumătate.

Următorul pas a constat în înfăşurarea în jurul barei de rubin a unei lămpi fulger cu xenon (flash-uri cu xenon). Fiecare aprindere a lămpii (lumină verde cu lungimea de undă de 5500 Å) excita atomii de crom din rubin împingînd electronii de pe orbitele lor staţionare pe nivele de energie mai înaltă.

Efectul este temporar, electronii revenind pe orbitele lor staţionare. Dar, în cursul acestui proces, fiecare electron degajă un foton. Aceşti fotoni se deplasează între cele două oglinzi de la fiecare capăt al barei, declanşînd alţi electroni excitaţi, şi la un moment dat mulţimea de fotoni ce se mişcă între cele două oglinzi, începe să ţîşnească prin oglinda mai puţin argintată sub forma unei unde de radiaţie deosebit de intensă.

Pentru a avea efectul laser, realizarea inversiunii de populaţie între cele două nivele energetice implicate în proces,

este o condiţie necesară dar nu şi suficientă. S-a observat că nu orice surplus de populaţie creat pe nivelul superior este capabil să conducă la efectul laser, fiind necesară îndeplinirea aşa numitei condiţii de autooscilaţie, care poate fi îndeplinită numai atunci cînd puterea radiaţiei obţinute prin amplificare depăşeşte puterea radiaţiei pierdute datorită neomogenităţii materialului activ, datorită absorbţiei pe pereţi, datorită pierderii prin difuzie sau prin difracţie etc. Deci, pentru orice condiţie de autooscilaţie, surplusul de populaţie creat pe nivelul superior trebue să depăşească o anumită valoare sau un anumit "prag" al puterii radiaţiei excitatoare.

Condiţia de prag leagă valoarea maximă a curbei de amplificare de pierderile inevitabile ce intervin în sistem. Cînd şi condiţia de prag este satisfăcută s-a realizat un "oscilator" şi un "generator" de radiaţii laser.

Din cele de mai sus se mai deduce şi faptul că orice condiţie de autooscilaţii presupune existenţa a două nivele de energie între care trebuie să se producă inversia de populaţie, care nivele pot face parte dintr-un ansamblu de trei sau mai multe nivele.

Sub "prag" efectul de autooscilaţie nu poate apărea, deşi o prealabilă inversiune de populaţie s-a realizat, însă mediul activ este capabil să amplifice radiaţiile ce au frecvenţa egală cu frecvenţa corespunzătoare tranziţiei laser a mediului respectiv şi în aceste condiţii dispozitivul va funcţiona ca "amplificator" de radiaţie.

In procesul de amplificare a radiaţiei sînt luate în consideraţie numai fenomenele de absorbţie şi emisie indusă.

Pentru a obține amplificarea este necesar ca energia emisă să depășească pe cea absorbită, adică:

$$\Delta W = W_e - W_a > 0$$

Această condiție odată îndeplinită permite definirea amplificării de radiație ca posibilă.

Deci, cînd un foton de frecvență ν întîlnește un sistem atomic aflat în starea superioară j acesta, prin fenomenul de emisie indusă, va emite un nou foton cu aceeași frecvență și de aceeași fază cu fotonul incident. Vor exista acum doi fotoni identici, care repetînd procesul vor da naștere altor fotoni ș.a.m.d.

Dimpotrivă, dacă fotonul întîlnește un sistem atomic în starea inferioară (i) el va fi absorbit, conducînd la excitarea sistemului respectiv.

5.2. Proprietățile radiației Laser

Radiația Laser trebue să prezinte următoarele proprietăți:

1. Coerența. Coerența este proprietatea unui cîmp de unde de a putea provoca într-o anumită regiune a spațiului franje de interferență. Coerența unei radiații emise de o sursă luminoasă se definește prin intermediul interferenței astfel: dacă două raze provenite din două puncte diferite ale unei surse luminoase pot interfera, dînd franje de interferență, cele două raze sînt coerente. Distanța dintre cele două puncte pînă la care se poate obține interferența, caracterizează așa-numita "coerență spațială" a sursei. Dacă radiația emisă la un moment dat de un anumit punct al sursei poate interfera cu radia-

ţia emisă la un moment ulterior de acelaşi punct al sursei, cele două radiaţii sînt coerente în timp, iar mărimea acestui interval de timp caracterizează "coerenţa temporală" a sursei.

Deci, la coerenţa temporală interferenţa se produce în momente diferite şi într-un anumit interval de timp.

Dacă se notează cu I_{max}, intensitatea luminoasă maximă a franjei şi cu I_{min}, intensitatea minimă a franjei, vizibilitatea V a sistemului de franje este definită de relaţia:

$$V = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}}$$

Dacă vizibilitatea este egală cu unitatea, coerenţa este perfectă, dacă vizibilitatea este egală cu zero, aceasta reprezintă incoerenţa. Coerenţa sursei reale se află între cele două extreme.

Radiaţia laser, avînd la bază fenomenul de energie stimulată, este coerentă atît spaţial cît şi temporal, spre deosebire de sursele de lumină clasice care sînt aproape total incoerente, deoarece emisia luminii este spontană.

Pentru sursele de lumină clasice lipsa de coerenţă între razele de lumină ce pornesc din diferite puncte ale sursei se datoreşte faptului că atomii diverselor puncte emit necorelat, adică fazele cu care emit atomii în diferite puncte sînt întîmplătoare, fără nici o legătură între ele.

Proprietăţile de coerenţă temporală şi spaţială sînt combinate într-un singur parametru şi anume funcţia de coerenţă mutuală a cîmpului de unde pentru două puncte diferite în spaţiu.

Dacă cu cea mai fină radiaţie a unei surse clasice, cum este cea a Kr^{86} se obţine o lungime de coerenţă de pînă la 1 m,

în cazul laserilor lungimea de coerenţă se înscrie între limitele, cîţiva kilometri pînă la sute de mii de kilometri (prin lungimea de coerenţă se înţelege distanţa pe care se pot face măsurătorile).

2. Directivitatea

Spre deosebire de toate sursele luminoase clasice, care pot fi făcute să emită un fascicul mai mult sau mai puţin paralel în funcţie de sistemele optice de lentile şi oglinzi adecvate, laserii emit un fascicol extrem de direcţional.

Directivitatea depinde de caracteristicile rezonatorului de planeitatea şi de paralelismul oglinzilor. Din cauza formei speciale a cavităţii rezonante, undele se reflectă de un număr foarte mare de ori de suprafeţele reflectatoare de la capete şi deci sînt amplificate numai acele unde care se propagă de-a lungul axului cavităţii respective. Toate undele care vor forma un unghi oarecare cu axul cavităţii se vor reflecta de un număr foarte mic de ori după care voi ieşi prin pereţii laterali fără să participe la efectul de amplificare.

Cele două caracteristici discutate, coerenţa şi directivitatea radiaţiei laser, fac ca acest dispozitiv să fie echivalent cu o sursă de lumină punctiformă, deşi suprafaţa emiţică are o lungime considerabilă între 0,2 şi 1 cm.

3. Monocromaticitatea. Radiaţia laser este foarte monocromatică, adică are o lărgime de bandă extrem de mică, în raport cu lărgimea de bandă a unei linii atomice. Monocromaticitatea este o consecinţă directă a faptului că radiaţia este emisă stimulat.

Ideal frecvenţa radiaţiei laser este riguros monocro-

matică, însă, din diferitele procese care favorizează lărgirea frecvenţei radiaţiei, două sînt mai importante: efectul Doppler datorită mişcării atomilor şi aşa numita lăţire naturală a frecvenţei datorită nedeterminării energiei nivelelor energetice între care se produce tranziţia respectivă.

4. Intensitatea. Marea intensitate a fasciculului laser trebue înţeleasă în raport cu intervalul spectral extrem de îngust în care se face emisia, de faptul că radiaţia are loc într-un interval de divergenţă extrem de scăzut şi că, în anumite cazuri radiaţia poate fi emisă şi în impulsuri. Deoarece atomii sînt stimulaţi să emită cu o viteză foarte mare faţă de viteza emisiei spontane, probabilitatea de emisie simultană este cu 3-4 ordine de mărime mai mare decît cea a emisiei spontane, iar intensitatea liniei pe domeniul spectral al radiaţiei laser creşte cu şase pînă la opt ordine de mărime.

Uriaşa putere a laserilor trebuie privită prin prisma monocromaticităţii şi a directivităţii acestui semnal emis şi de mare intensitate.

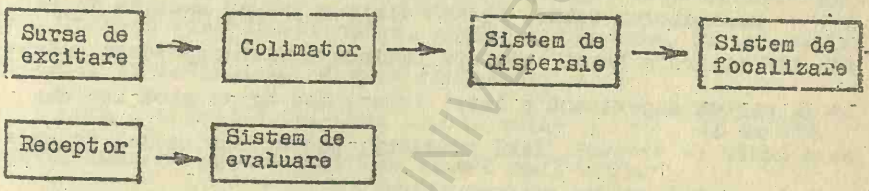
5. Autofocalizarea. Un fascicol emis de un laser este mai intens la centru decît spre margini. In aceste condiţii, atunci cînd el străbate un mediu, radiaţiile vecine cu centrul secţiunii care transportă o intensitate mai mare, vor merge mai încet decît cele situate către exterior şi suprafaţa de undă se ca curba adunîndu-se ca şi în cazul unei lentile, în focar. Fenomenul se intensifică cu creşterea densităţii de energie. După un anumit parcurs prin mediul respectiv, fascicolul devine filiform.

Diametrul unui astfel de filament luminos este de 5-10 μ

5.3. Aparate cu laser

Toate variantele analizei spectrale cu laseri au comun faptul că laserul datorită proprietăţilor sale serveşte ca sursă de energie pentru vaporizarea materialului şi că radiaţia laser este concentrată cu ajutorul unui obiectiv de microscop, asupra unei porţiuni din proba de analizat. Microplasma obţinută pe suprafaţa probelor, prin radiaţia laser, este proectată pe fanta unui spectrograf cu prismă sau cu reţea, cu ajutorul unor oglinzi.

Toate tipurile de aparate au la bază următoarea schemă:



Sursa de excitare. Laserul este format dintr-un mediu activ închis într-un rezonator optic şi o sursă de pompaj care serveşte la excitarea ionilor activi din mediul activ.

In cazul Laserului cu mediu activ solid LMA-10 fabricat de firma Kare Zeiss Jena din RDG, o lampă blitz (flash) rectilinei de descărcare cu xenon serveşte ca sursă de pompaj.

Lampa şi bara de rubin care este mediul activ, sînt dispuse în focarele unui reflector cilindric de secţiune eliptică. Rubinul este răcit indirect cu apă şi aer.

Această dispoziţie asigură un randament ridicat. Lampa cu xenon este alimentată de la o baterie de condensatoare de capacitate C. Acestea se descarcă la o tensiune U_i, energia acumulată este dată de relaţia:

$$E = \frac{1}{2} C U_1^2$$

Cînd se aprinde lampa cu xenon, ea emite un timp foarte scurt lumină albă cu toate lungimile de undă, Timpul de emisie este de 600 μsec.

Rubinul transformă această lumină policromatică a xenonului în radiaţie monocromatică Laser cu lungimea de undă de 694 nm. Prin emisie indusă, fotonii care se manifestă în bara laser sînt amplificaţi prin trecerea lor prin mediul activ excitat.

Rezonatorul optic, format dintr-o prismă aşezată în partea inferioară a barei laser şi oglinda semitransparentă aşezată la partea superioară a barei laser, fac ca să aibă loc un mare număr de treceri, fără pierderi, pentru fascicolul de unde situat paralel cu axa rezonatorului.

Prin acest montaj se ajunge la directivitate (paralelism) aproape perfectă a razelor laser care ies prin oglinda semitransparentă.

Cînd se lucrează fără Q-switch, impulsul laser este compus dintr-o suită de mici impulsuri foarte apropiate (picuri sau spikes) cu o durată de 1 μs şi cu o energie de 10mWs, căreia îi corespunde o putere de 10 KW. Aceste valori pot varia între limite foarte largi. Durata totală a impulsului laser funcţionînd nedeclanşată este de circa 100 μs.

In cazul funcţionării în laser declanşat (cu Q-switch pasiv), cuveta cu absorbant saturabil (colorant) este incorporată în rezonator.

Transmisia iniţială T_0 relativ slabă a substanţei absorbante provoacă pierderi mari pentru unda luminoasă cînd este amplificată.

Acesta este motivul din cauza căruia, în faza inițială, intensitatea în rezonator nu crește decît foarte lent în raport cu funcționarea nedeclanșată și fără cuvetă. După un timp relativ lung, de la 10 la 100 μs, rezonatorul atinge o anumită intensitate, transmisia colorantului crește foarte repede la T=100% în cîteva monosecunde). In acest moment, există, din cauza timpului relativ lung scurs după pompaj, o suprapopulare în ioni excitați mult mai mare decît în regim normal (un număr de stări excitate mult mai mare). Această suprapopulație mult mărită, asigură, într-un timp foarte scurt, amplificarea undei luminoase în rezonator la intensități foarte ridicate.

Are loc producerea unui impuls uriaș (gigant) de scurtă durată, însă de putere mare (de ex. 30 ns/3 M W).

Pentru o transmisie T_o inițială slabă, se produce un singur impuls uriaș (gigant) (single giant pulse); pentru o transmisie T_o mai ridicată, se produce un flux de impulsuri (semi-q-switched pulse) compus din mai multe impulsuri uriașe (cu un interval de timp de la 10 la 100 μs).

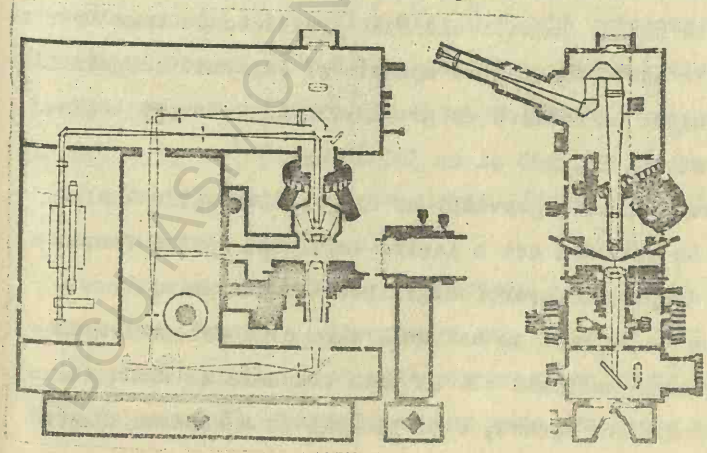


Fig.29 Microscopul L M A - 10

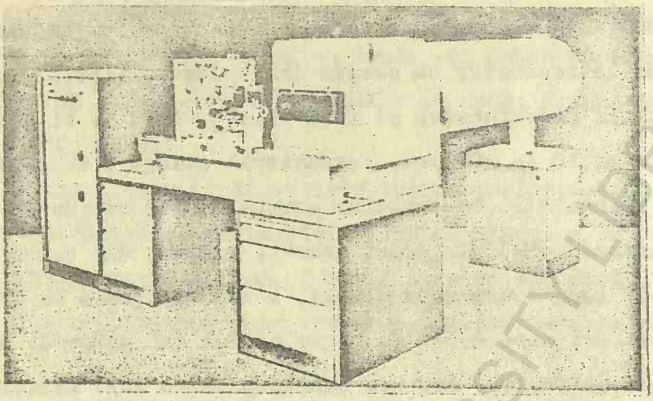


Fig.30 Spectrograful PGS-2 cu microscopul IMA-10 montat pe bancul optic al spectrografului

Microscopul

Observaţia la microscop se poate efectua cu obiective planacromatice 4 x/0,05 şi 16 x/0,20 şi cu un obiectiv catadioptic 40 x/0,50. Ultimele două obiective servesc şi la focalizarea razei laser. Obiectivele sînt montate la microscop prin intermediul unui revolver cu reglaj vertical şi deci pot fi interschimbate rapid. Obiectivele sînt prevăzute cu lame frontale demontabile care pot fi uşor spălate şi înlocuite. Cu tubul binocular echipat cu oculare de grosimetru 12,5 se pot obţine următoarele mărimi 50, 200 şi de 500 de ori.

Microscopul este prevăzut cu dispozitiv pentru lumină polarizată. De asemenea are o ieşire verticală pentru racordarea la un dispozitiv microfotografic. Iluminarea microscopului se face cu o lampă cu halogen, care este folosită atît la iluminare prin reflexie cît şi prin transmisie. Pentru a asigura o manipulare uşoară, este posibil de a acţiona dia-

POLISH CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

fragma cîmpului atît în lumină transmisă cît şi în lumină reflectată.

In cazul microscopului LMA-10, laserul este integrat în stativul microscopului. El este accesibil printr-o uşă de protecţie care permite întreţinerea elementelor constitutive ale laserului şi înlocuirea lor.

Oglinda semitransparentă şi prisma cu reflexie totală sînt separate de bara laser şi plasate, una după alta în capul laser. Suprafaţa oglinzii semitransparente prezintă o orientare fixă în raport cu traectul razelor prin microscop.

Pentru combinarea cu un spectrograf, microscopul poate fi pivotat pentru a putea face ca axa optică a microscopului să coincidă cu aceea a spectrografului. Pentru reglarea în înălţime a plasmei produsă de laser, revolverul cu obiective şi declanşatorul pot fi deplasate separat.

Dispozitivul de autocolimare încorporat, serveşte la reglarea sau la controlul poziţiei elementelor constitutive ale laserului ca şi acelea ale barei de rubin, prismei şi a diafragmei dispuse în adaptorul optic. O simplă comutare face să apară în cîmpul vizual al tubului binocular imaginea diafragmei şi o imagine de autocolimare ale feţelor terminale ale elementelor laserului.

Dacă reglajul a fost riguros făcut, se obţine o precizie a impactului de 1 μ

S-a acordat o atenţie specială securităţii electrice a aparatului. Spaţiile, obiectiv şi cap laser nu sînt accesibile decît prin uşile de protecţie prevăzute cu contacte de securitate (siguranţă). Tubul binocular este, de asemenea protejat

împotriva radiaţiei. In plus, înalta tensiune se poate aplica din nou, după întreruperea circuitului de securitate prin apăsarea unui buton, ea fiind afişată optic. Microscopul poate fi adaptat la orice spectrograf la care fanta de intrare se află deasupra bancului optic la o înălţime de pînă la 185 mm.

In acest scop, piesele de adaptare sînt interschimbabile, prisma este reglabilă. Bara laser (rubinul) şi lampa blitz sînt situate în rezonatorul eliptic. Această unitate poate să fie reglată în raport cu oglinda semi-transparentă. Pentru a fi întreţinută, ea poate fi scoasă.

Cuveta pentru funcţionarea în laser declanşat, poate fi montată între bara de rubin şi prismă. Ea se reprezintă sub forma unei construcţii eşalonate şi permite în alegerea între şase valori de transmisie a colorantului.

Ventilatorul pentru elementele constitutive ale laserului este amplasat în microscop. Pentru determinări cantitative, răcirea cu aer este completată prin răcire cu apă. Un ultratermostat face parte din echipamentul standard.

Un adaptator optic este dispus în microscop între capul laser şi obiectiv. El oferă posibilitatea de a introduce diafragme într-un plan conjugat prin raport la planul obiectului. Fiecare aparat este prevăzut cu trei diafragme care corespund, în planul obiectului, la diametre de 5, 20 şi 40 μ. Diafragmele pot să fie centrate separat şi înlocuite în caz de uzură.

Manipularea declanşatorului transversal dispus între obiect şi obiectiv a fost simplificată. Este suficient de a regla electrozii în direcţia lor longitudinală şi în ansamblu vertical. Pentru a asigura înlocuirea rapidă a electrozilor de carbon, su-

porţii electrozilor sînt introduşi între două resorturi.

Platina microscopului permite întoarcerea şi deplasarea obiectului în două coordonate. Se pot introduce obiecte de pînă la 1 kg şi în cazul observaţiei în lumină reflectată şi de înălţime mergînd pînă la 70 mm.

5.4. Microanaliză spectrală calitativă cu Laser

Prin folosirea razelor laser ca sursă de excitaţie, domeniul de aplicare a analizei spectrale de emisie a fost simţitor extins, datorită posibilităţii de a vaporiza părţi microscopice de probă. La excitaţia numai cu ajutorul energiei laserului, liniile spectrale sînt de multe ori lărgite, din care cauză, identificarea elementelor prezente în probă este dificilă. De multe ori energia laserului nu este suficientă pentru excitarea elementelor aflate în concentraţii sub 1%.

De aceea se adaugă la excitaţia laser, excitaţia unei scîntei electrice auxiliare pentru a avea loc o excitare suplimentară a microplasmei. La LMA-10 se folosesc electrozi spectrali gata preparaţi. Pentru optimizarea excitaţiei, se poate varia descărcarea scînteii electrice auxiliare, prin varierea parametrilor tensiune, inductivitate, întîrzierea timpului de aprindere la impulsul laserului, distanţa dintre vîrfurile electrozilor etc.

Tensiunea are o influenţă directă asupra intensităţii liniilor spectrale. In cazuri normale 3KV sînt suficienţi pentru a obţine un spectru care să poată fi interpretat. Dacă cantitatea de microplasmă este mică trebuie să se lucreze cu tensiune mai înaltă, 4-6 KV.

O influenţă apreciabilă asupra intensităţii liniilor spectrale o are inductivitatea. La reglarea inductivităţii la valori mari, scade intensitatea totală a spectrului, însă se obţin linii spectrale înguste şi distincte. In plus se produc cratere mari. Acest mod de lucru, cu valori ridicate ale inductivităţii, se foloseşte cînd există destul material de probă.

Reglarea întîrzierii, permite să se acordeze descărcarea de scîntei auxiliare cu momentul gradului maxim de atomizare. De aceasta trebuie să se ţină cont, cînd într-o probă există elemente cu proprietăţi de vaporizare foarte diferite, de ex. Mo, V, Ti, Zr, W în oţel.

Prin intermediul distanţei dintre electrozi, se poate influenţa forma geometrică a norului de descărcare. Distanţa dintre electrozi trebuie să fie între 0,6-1,2 mm, la o probă de 1 mm.

In ceea ce priveşte pregătirea probelor, aceasta se limitează la respectarea necesităţii ca locurile de analizat să se afle pe suprafaţa probei. In cele maimmulte cazuri probele îndeplinesc "a priori" aceste condiţii. Dacă trebuie să se analizeze incluziuni în interiorul probei, acestea pot fi scoase în evidenţă prin şlefuire, tăiere sau rupere.

Proba va fi fixată pe masa microscopului în aşa fel încît razele laser să cadă sub un unghi de 90°. Probele mici, aşchii, granule de praf, particule răzuite, etc. trebuie fixate prin înglobarea în gelatină, sau într-un polimer organic, pentru a nu fi aruncate de unda de presiune laser. Deoarece locul acţiunii razelor laser este distrus total sau parţial, este bine

să se execute înainte şi după analiză, o microfotografiere.

Inregistrarea spectrelor se face la spectrograful PGS-2. Reproductibilitatea intensităţii liniilor spectrale joacă un rol secundar la analizele calitative. Rolul principal îl are identificarea elementelor prezente în probe. Din acest motiv microplasma se va forma direct pe fanta de intrare a spectrografului. Deoarece interesează valorificarea completă a capacităţii de rezolvare a spectrografului, se va regla fanta de intrare, cît mai îngustă în limitele instrucţiunilor de lucru ale spectrografului respectiv.

Pentru mărirea siguranţei rezultatelor analitice, se recomandă folosirea diafragmei în trepte a lui Hartmann.

Cînd se lucrează cu spectrograful cu reţea plană PGS-2, pentru mărirea intensităţii luminoase, se poate introduce lentila cilindrică din cuarţ, în locaşul dinaintea casetei. Aceasta se foloseşte în special cînd cantitatea de microplasmă este mică.

Interpretarea spectrelor de emisie

In principiu, modul de lucru şi aparatura sînt identice cu cele de la analiza spectrală de emisie clasică. Spectrele se analizează la Spectroproiector în privinţa apariţiei de linii principale, pentru identificarea fiecărui element în parte. Se pot folosi spectrele obţinute pe probe de compoziţie cunoscută sau pe elemente pure. Folosirea atlaselor de spectre şi a tabelelor de linii spectrale este obligatorie.

5.5. Microanaliza spectrală cantitativă de emisie cu laser

In privinţa aplicării metodei la analiza cantitativă se deosebesc trei cazuri:

1. Să se execute determinarea compoziţiei materialului printr-o metodă nedestinctivă, de ex. la cristale, produse semifabricate etc.

2. La un tip de material cunoscut, să se determine dispoziţia spaţială a componentelor sale, de ex: variaţia compoziţiei cristaline, segregarea şi fenomenele de difuziune etc.

3. Să se analizeze concentrări locale care au altă compoziţie calitativă şi cantitativă cu matricea, de ex. incluziuni, granule de material sintetizat etc.

In aceste cazuri, metoda trebuie să fie lipsită de efecte de matrice. Analiza cantitativă impune probe etalon cu acelaşi conţinut de element de bază şi elemente secundare care să corespundă domeniului de compoziţie al probei de analizat. Pentru al treilea caz sînt necesare pregătiri speciale şi alte metode de evaluare, neputîndu-se face generalizări.

La prepararea probelor etalon din pulberi prin presare sau topire, este necesară majorarea pînă la o granulaţie mai mică sau egală cu 5 μm.

Pentru interpretarea cantitativă a spectrelor laser ca şi la analiza spectrografică clasică, se aleg perechi de linii omologe, învecinate ale elementului de analizat şi ale elementului etalon intern.

Se trasează curba de etalonare cu ajutorul probelor etalon cu conţinuturi cunoscute în elementul de analizat, curbă care este folosită la analiza în serie a elementului de dozat.

B I B L I O G R A F I E

Harrison G.R. - Wavenlength tables with intensities in arc, spark discharge tube of more than 100.000 spectrum lines between 10.000 and 2000 Å - J.Wiley a Sons, New York 1939

Moenke H., Moenke-Blankenburg L. - Einfuhrung in die Laser - Mikro-Emissionsspektroanalyse.2. Anflage Geest u.Portig, Leipzig 1968.

Moenke H., Moenke-Blankenburg L.- Laser-Microspectrochemical Analysis - Adam Hilger Ltd.London und Crane, Russak u. Company, Inc. New-York 1973.

Moenke-Blankenburg L., Moenke H., Wilgand K., Quillfeldt W, Mohr Y., Grassme W. - LMA-10, ein neuer Laser-Mikrospektral-Analysator aus Jena. Jenaer Rundschau 3,107(1975).

Moenke-Blankenburg L., Mohr Y - Laser-Mikro-spektralanalyse mit gütegeschaltetem Laser - Jenaer Jahrbuch, 195 (1970).

Saidel A.N., Prokofjiw V.K., Raiski S.M. - Spektral-tabellen, Verlag Technik, Berlin, 1955.

Schrön W., Rost L. - Atom-Spektralanalyse VEB Deutscher Varlag für Grundstoffindustrie Leipzig 1969.

Skogerboe R.K. - Emission Spectrometrie Detection of Sample Heterogenity - Appl.Spectr. 25,2,259(1971).

Török T. - Optik und spektroskopie aller Wellenlängen Berlin, Akademie-Verlag, 1962.

BCU IASI / BIBLIOTECA UNIVERSITARĂ

6. SPECTROSCOPIA DE ABSORBTIE ATOMICA

6.1. Consideraţii teoretice

Principiile de bază ale metodei au fost stabilite încă din anul 1859 de către Kirdroff prin legea care îi poartă numele "toate corpurile chimice,pot absorbi radiaţiile pe care le emit însăşi în condiţii determinate."

Spectroscopia de absorbţie atomică poate fi definită ca o metodă pentru determinarea concentraţiei unui element într-o probă, prin măsurarea absorbţiei radiaţiei în vaporii atomici daţi de probă, la o lungime de undă specifică şi caracteristică elementului de studiat.

Se ştie că un atom poate exista în diverse stări energetice bine definite, numite nivele de energie W_i. Cel mai de jos nivel se numeşte starea fundamentală, iar nivelul său de energie este luat ca origine $W_0=0$. La absorbţia liniei de rezonanţă, atomul trece din starea fundamentală pa primul nivel de energie. Prin radiaţie de rezonanţă se înţelege radiaţia caracteristică absorbită, care corespunde la transferul unui electron din starea fundamentală la un nivel mai înalt de energie din atom. Emisia aceleiaşi linii este rezultatul tranziţiei din starea excitată din nou în starea fundamentală .

Dacă se introduce prin pulverizare într-o flacără de temperatură dată, o soluţie a unei sări, se produce un echilibru între atomii rămaşi în starea fundamentală, responsabili de fenomenele de absorbţie atomică, de energie $W_0=0$ şi aceea care au trecut în starea excitată j, de energie W_j. Altfel zis, numărul total de atomi N în flacără se relartizează în N_0 atomi

în starea fundamentală şi N_j atomi în starea excitată. Walsh a observat că în flăcări cu temp. sub 3000°C numărul de atomi în stare excitată, care se găsesc aproape totdeauna în prima stare de excitare este foarte scăzut în raport cu numărul de atomi aflaţi în starea fundamentală.

Dacă considerăm de exemplu linia de rezonanţă a sodiului 589 nm , emisă într-o flacără, la un moment dat din cei N atomi de sodiu, N_o se găsesc în starea fundamentală şi N_j în prima stare de excitare, adică emit linia de 580 nm; raportul N_j/N_o este egal cu 986×10^{-6} într-o flacără de 2000°C şi $4,44 \times 10^{-3}$ într-o flacără de 4000°C. La zinc, pentru linia de 213,9nm $N_j/N_o = 7,29 \times 10^{-15}$ la 2000°C şi $1,48 \times 10^{-7}$ la 4000°C.

Rezultă că intensitatea emisiei este proporţională cu numărul de atomi N_j în stare excitată. Cînd se atinge echilibrul termic la o anumită temperatură T, raportul N_j/N_o este dat de ecuaţia.

$$\frac{N_j}{N_o} = \frac{g_j}{g_o} \exp.(-E/kT) \qquad \text{unde:}$$

k=constanta lui Boltzmann

g_j şi g_o sînt ponderile statistice ale nivelului excitat şi fundamental. Determinările experimentale au arătat că în toate cazurile numărul de atomi în prima treaptă de excitare este o fracţiune foarte mică a numărului de atomi în starea fundamentală şi deci N_j poate fi considerat neglijabil în comparaţie cu N_o. Rezultă că la temperatura flăcării putem să considerăm că toţi atomii aparţin stării fundamentale, şi în mod practic N va fi numărul acestor atomi.

Această idee teoretică de bază, a făcut ca spectroscopia de absorbţie atomică să completeze şi să depăşească fotometria de flacără, metodă limitată la un număr redus de elemente.

Dacă se consideră că o radiaţie paralelă monocromatică de frecvenţă ν şi intensitate I_0 trece printr-un mediu de absorbţie de grosime l , o parte din intensitatea sa va fi absorbită şi putem scrie următoarea relaţie pentru intensitatea transmisă I.

$I=I_0 \exp.(-K_\nu l \cdot C)$ în care k_ν este un coeficient pozitiv denumit "coeficient de absorbţie" al mediului pentru radiaţie de frecvenţă ν ; k_ν nu depinde de I_0 şi l , depinde de proprietăţile mediului şi de frecvenţa ν.

C este concentraţia soluţiei.

Coeficientul de absorbţie depinde de condiţiile la care sînt supuşi atomii absorbanţi: temperatură, presiune, cîmp electric, sursă de emisie, în special lăţimea liniei de absorbţie care este influenţată de următorii factori: a) lăţire Doppler, datorită mişcării atomilor faţă de observator

b) lăţire de presiune (lăţire Lorenz) datorită atomilor vecini (cînd lăţirea se datoreşte aceluiaşi tip de atomi ca cei ai radiaţiei absorbite, fenomenul se numeşte lăţire de rezonanţă).

c) lăţire Stark, datorită cîmpurilor electrice externe sau particulelor încărcate.

d) lăţirea naturală a liniei de ordinul 10^{-4} Å.

Pentru a avea posibilitatea de a măsura profilul unei linii de absorbţie cu precizie şi prin aceasta să obţinem absorbţia integrată, este necesar să se utilizeze aparate optice

cu o mare putere de rezoluţie aproximativ 500.000 ceea ce este foarte greu.

Prin utilizarea unei curse cu linie ascuţită, care emite linii cu o semilăţire mult mai mică decît linia de absorbţie, poate fi măsurat coeficientul de absorbţie la centrul liniei.

Utilizarea unei surse cu linie ascuţită impune necesitatea unei surse separate pentru studiul fiecărui element, adică să folosim o sursă de emisie, care conţine acelaşi element ca cel pe care trebue să-l dozăm. Sursa trebue să dea o linie de emisie ascuţită. Pentru a se realiza astfel de măsurători, este necesar în principiu de a avea o sursă de radiaţii, care să producă o emisie constantă de la atomii consideraţi şi de a focaliza această radiaţie printr-un mediu în care să se producă atomi liberi ai aceluiaşi element, într-un mod controlat ca precizie şi reproductibilitatea

Prin măsurarea lui I_o şi a lui I cu un aparat sensibil, folosindu-se o concentraţie cunoscută din elementul de determinat, se poate construi o curbă de efalonare.

Concentraţia unei probe necunoscute poate fi determinată apoi prin interpolare.

6.2. Aparatură

O instalaţie de analiză prin absorbţie atomică conţine: o sursă de radiaţii, un modulator, un sistem de vaporizare şi atomizare a probei, un sistem dispersiv (prismă sau reţea) un receptor fotoelectric care conţine o celulă cu fotomultiplicator de electroni cu amplificatorul său şi un aparat de măsură.

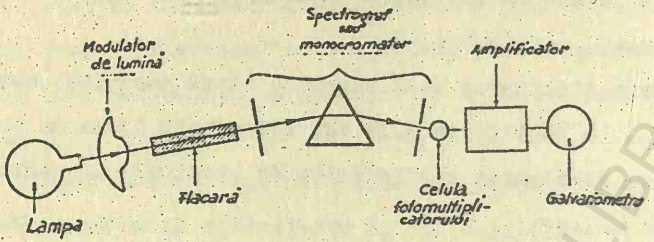


Figura 31

Modulatorul este un dispozitiv de compensare destinat a elimina influenţa spectrului probei, emis în sura de atomizare. S-au fabricat lămpi cu catod scobit pentru majoritatea elementelor 60 elemente. O astfel de lampă constă dintr-un înveliş de sticlă sau cuarţ şi conţine o catodă în formă de cupă şi anodă. Lampa are în interior gaze inerte foarte pure la 4-12 torri. Catoda conţine numai un singur element.

S-a constatat că utilizarea unei catode tip aliaj permite să se emită radiaţii ale mai multor elemente, cu intensitatea adecvată, şi deci că o simplă lampă poate să fie utilizată pentru determinarea a două sau a mai multor elemente.

Dezavantajul principal al lămpilor cu catod aliaj este tendinţa de volatilizare preferenţială a unuia dintre elementele aliajului ducînd la o descreştere a concentraţiei elementului în stratul de la suprafaţa catodului şi deci la o descreştere gradată a intensităţii pentru acel element.

In prezent se pot procura o serie de lămpi bi şi trielement.

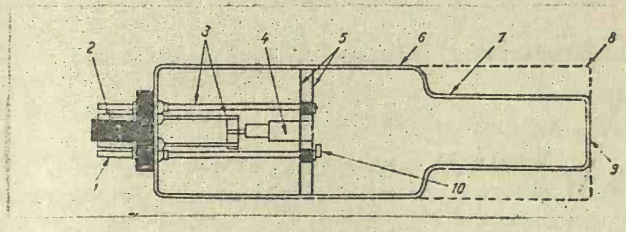


Fig.32 - Diagrama schematică a unei lămpi cu catod scobit
1.Picioruşe de conectare. 2.cheie octal. 3,suporturi. 4.catodă. 5.diafragme de mica. 6.manta de sticlă. 7.dispozitiv de etanşare. 8.fereastră de sticlă UV. 9.fereastră din cuarţ. 10.anodă

Flacăra utilizată cel mai frecvent pentru producerea de vapori atomici este aer-acetilenă cu ajutorul căreia pot fi determinate 30 de elemente. Circa 30 elemente rezistente la temperatură pot fi determinate cu flacăra protoxid de azot-acetilenă.

In tabelul 9 se dă o listă a elementelor care pot fi determinate prin spectroscopia de absorbţie atomică şi flăcările recomandate.

Elementele din coloana 1 pot fi determinate atît în flacăra aer-acetilenă (2300°C) cît şi aer-propan; totuşi flacăra mai rece aer propan (1925°C) duce la îmbunătăţirea de circa 2 ori a sensibilităţii analitice. Elementele din coloana 2 se determină cel mai bine în flacăra aer-acetilenă.

In spectroscopia de absorbţie atomică se folosesc arzătoare largi cu o lăţime a flăcării de 10 cm pentru a asigura un drum cît mai mare pentru absorbţia radiaţiilor. Dimensiunile arzătoarelor sînt funcţie şi de amestecul de gaze folosit, de

posibilitatea interferenţelor chimice, de conţinutul total de solide în soluţie.

Tabela 13

Elemente care pot fi determinate prin spectroscopia de absorbţie atomică

Aer-propan sau aer-acetilenă	Aer şi acetilenă	Aer acetilenă sau N_2O-acetilenă 2955°C	N_2O-acetilenă
As. Pd	Sb Ni	Ba	Al Re
Bi K	Cr Pt	Ca	Be Ion
Cd Ra	Co Ru	Mo	B Sc
Cu Rb	Ga Te	Sr	Ds Si
Au Sc	In Ta	Sn	Er T
Pb Ag	Fe		Eu Ti
Mn Na	Li		Gd V
Hg Zn	Mg		W
			Hf
			Ir
			La
			Cu
			Ne
			Niobiu

Prin simplitate, rapiditate, sensibilitate, precizie şi specificitate, spectroscopia de absorbţie atomică s-a impus ca o tehnică de lucru indispensabilă tuturor laboratoarelor de analize chimice în general şi în special laboratoarelor care efectuiază analize în urme.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITAR

6.3. Aplicatie

Spectroscopia de absorbţie atomică permite determinarea a circa 60 de elemente. Metoda este limitată numai de tipul probei care trebue să dea o soluţie a metalului de dozat, sau în mediu apos, sau într-un solvent organic.

In tab.10 sînt date metalele care pot fi determinate în flacără de aer-propan sau aer-acetilenă.

Metalele care dau oxizi refractari ca de ex. Bariliu, Aluminiu, Vanadiu, Titan, Tantal şi pămînturile rare nu pot fi determinaţi cu aceste flăcări, însă pot fi folosite flăcări puternice reducătoare de aer-acetilenă.

Tabela 14

Limitele de concentraţii şi lungimile de undă a elementelor care pot fi determinate prin spectroscopie de absorbţie atomică

Element	Linie spectrală nm	Concentraţie g/cm^3
Li	670,8	0,02
Na	589,0	0,02
K	766,5	0,03
Rb	780,0	0,04
Cs	852,1	0,15
Cu	324,8	0,07
Ag	328,1	0,06
Au	242,8	0,3
Ca	422,7	0,08
Sr	460,7	0,15
Ba	553,6	7
Zn	213,86	0,02
Cd	228,8	0,02
Mg	253,7	5
Ga	287,4	2
In	304,0	0,4

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tl	276,8	0,5
Sn	224,6	2
Pb	217,1	0,4
As	193,7	1,5
Sb	217,6	1
Bi	223,0	0,4
Cr	357,9	0,15
Mo	313,3	0,7
Fe	248,3	0,1
Co	240,7	0,1
Ni	232,0	0,1

Principalele aplicaţii ale spectroscopiei de absorbţie atomică sînt:

1. Geologie şi minerit: determinarea Ag, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn în roci sau concentrate.

2. Agricultură: determinarea Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo Na, Sr, Zn în soluri, extrase de sol şi plante; determinarea Cu, Fe, Pb în vin.

3. Metalurgie: Determinarea Co, Cr, Mn, Pb, Zn în oţeluri. Ag, Bi, Cd, Co, ..., Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Zn în metale neferoase; determinarea metalelor nobile Ag, Au, Pd, Pt.

4. Determinarea Ca, Fe, K, Na, Mg, Sr în cenuşe de cărbuni.

Interferenţe. Deoarece prin absorbţie atomică se măsoară concentraţia atomilor aflaţi în stare neexcitată aceştea nu suferă interferenţa datorită prezenţei altor elemente. Folosind o sursă care dă o linie de o anumită lungime de undă, rezoluţia efectivă a sistemului este de aprox. 0,01 nm. Însă o impuritate în catodul scobit sau în cazul catozilor mulţi element, pot apărea suprapuneri. De asemenea apar interferenţe cînd în probă sînt prezente elemente uşor ionizabile, deoarece prezenţa unui

număr mare de ioni uşor excitaţi face ca atomii mai puţin excitabili să rămînă sau să fie readuşi în starea fundamentală.

Apare o eroare pozitivă.

Efectul de ionizare apare în special la elementele alcaline şi în mult mai mică măsură la Sr şi Ba, în cazul utilizării unei flăcări calde, de ex. o flacără acetilenă-oxigen. Adăugarea unei cantităţi oarecare din alt element alcalin, de ex. în cazul determinării K^+, adăugarea de Na^+, duce la o creştere aparentă a concentraţiei de K^+, fapt explicat prin efectul de tamponare spectral al Na^+, care reduce ionizarea K^+.

Din acest motiv la determinarea elementelor alcaline se recomandă folosirea unei flăcări mai reci.

Interferente pot apărea în urma unor interacţiuni chimice şi a unor combinări care pot avea loc în flacără. De ex. dozarea Mg este puternic influenţată de prezenţa Al^{3+} probabil datorită formării în flacără a spinelului Mg Al_2O_4, care în flacără nu disociază. De asemenea, prezenţa ionului PO_4^{3-} provoacă perturbări la determinarea Ca, Sr sau Ba datorită formării pirofosfaţilor greu disociabili, chiar în prezenţa unor concentraţii mari de alt acid. La determinarea Mg^{2+} în prezenţa Al^{3+}, o concentraţie mare de HCl în soluţia respectivă, micşorează mult interferenţa aluminiului. Prezenţa Sr^{2+} în soluţia de Mg^{2+} face, de asemenea, ca interferenţa aluminiului să fie micşorată. Sau, în multe cazuri folosirea unui agent complexant ca EDTA permite dozarea unui anumit element.

Cea mai bună metodă pentru înlăturarea interferenţelor este să se ridice temperatura flăcării; în felul acesta absorbţia moleculară datorită formării de oxizi şi alte combinaţii,

este sau minimalizată sau complet înlăturată.

Sensibilitatea metodei

Pentru cele mai multe elemente, prin absorbţie atomică se pot determina concentraţii între 0,1-10 p.p.m. La folosirea surselor cu plasmă, limitele de detecţie sînt mult mai scăzute.

La elementele a căror linii de rezonanţă se găsesc în ultraviolet, sensibilitatea scade mult datorită absorbţiei de către aer. Dacă se cere o micşorare a sensibilităţii sau se foloseşte o linie mai puţin sensibilă, sau se diluează proba sau se roteşte becul pentru a reduce drumul parcurs de lumină prin flacără. Obişnuit se cere o mărime a sensibilităţii; aceasta se realizează sau prin creşterea temperaturii de vaporizare, sau prin creşterea nebulozităţii lichidului sau prin amplificare electronică. Folosirea unei soluţii a unui solvent organic obişnuit un ester sau o cetonă, măreşte sensibilitatea cu un factor de aproximativ trei.

Variaţia vîscozităţii lichidului joacă un rol important în ceea ce priveşte cantitatea de material fin pulverizată în flacără.

S-a constatat că H_2SO_4 produce o mărire sensibilă a vîscozităţii soluţiilor, ceea ce face ca în flacără, să fie pulverizată o cantitate definită de soluţie, la diferite concentraţii de H_2SO_4.

Solvenţii organici introduşi în soluţia probei de analizat produc mari diferenţe în modul de pulverizare a probei faţă de soluţia apoasă. Pulverizarea unei soluţii a probei de analizat într-un solvent organic este de obicei mult mai eficientă

decît pulverizarea unei soluţii apoase, datorită faptului că solvenţii organici avînd o fluiditate şi o volatilitate mai mare dau naştere unei cantităţi mai mare de particule foarte fine de lichid. Este însă obligatorie, etalonarea aparatului cu soluţii etalon în solventul organic respectiv.

Interferenţe apar dar totuşi sensibile, dacă în probă sînt prezente concentraţii mari de alte substanţe. In acest caz la trasarea curbei de etalonare, în etaloane se introduc anumite cantităţi din substanţele conţinute în probă.

In unele cazuri se recomandă folosirea schimbătorilor de ioni pentru îndepărtarea substanţelor în exces sau pentru concentrarea unui anumit element.

Metodele clasice de analiză pe cale umedă a rocilor, mineralelor etc. au fost parţial modificate prin introducerea spectroscopiei prin absorbţie atomică în scopul scurtării timpului necesar analizei.

6.4. Mod de lucru

Spectrofotometrele de absorbţie atomică sînt astfel construite încît radiaţia emisă de o lampă cu catod scobit este focalizată cu ajutorul unui sistem optic, într-o flacără de 10 cm lungime în care este pulverizată soluţia probei de analizat.

Imaginea este preluată de un sistem de lentile, trecută printr-un monocromator care selectează din radiaţia trecută prin mediu absorbant, o anumită frecvenţă corespunzătoare frecvenţei absorbite de atomii elementului de analizat; cu un de-

tector fotosensibil se măsoară apoi intensitatea acestei radiaţii. Curentul electric corespunzător se amplifică şi se măsoară.

Inainte de măsurători lampa cu catod scobit este lăsată să se încălzească cel puţin 10 minute. Alegerea curentului de alimentare a lămpii depinde de următorii factori:

1. Intensitatea şi stabilitatea liniei de rezonanţă folosite.

2. Sensibilitatea detectorului fotomultiplicator

3. Vechimea şi calitatea sursei

In general, cînd se cere să obţinem un maximum de sensibilitate şi o curbă de calibrare cît mai liniară posibil, trebuie folosit un curent minim de alimentare a lămpii pentru a obţine o intensitate şi o stabilitate adecvată a semnalului emis de lampă.

Poziţia şi compoziţia flăcării sînt alese pentru a da maximum de absorbţie în timp ce soluţia care conţine un element de concentraţii cunoscută este pulverizată în flacără.

Probele de analizat, în prealabil, trebuesc trecute în soluţie. Pentru a obţine rezultate precise se cere ca elementul care trebuie determinat să producă o absorbţie între 20 şi 80 procente (0 absorbţie între 0,1 şi 0,7).

Soluţiile apoase pot fi pulverizate ca atare sau după diluţii cu apă. Soluţiile de uleiuri sau de alte lichide neapoase, pot fi pulverizate după diluţii cu un solvent potrivit, de exemplu cu metil izobutil cetonă.

Plantele şi ţesuturile de animale sînt transformate în cenuşă, apoi cenuşa este trecută în soluţie cu acid clorhi-

dric şi adusă la un volum cunoscut cu apă.

Metalele şi aliajele sînt dizolvate cu acizi sau cu alcali, trecute în flacoane cotate şi aduse la volum cunoscut cu apă bidistilată.

Urmele de elemente din soluţii apoase, pot fi concentrate prin extracţie cu un agent complexant într-un solvent nemiscibil şi apoi această soluţie pulverizată în flacără.

Soluţia standard. Inainte de a determina elementul de analizat, în mod obişnuit se fac o serie de soluţii care conţin numai acest element, în cantităţi precis cunoscute, folosind o sare a elementului dizolvată în apă sau într-un acid diluat. Dacă însă elementul se găseşte ca un constituent minor al probei, sau în urmă, vîscozitatea şi eficienţa atomizării pot fi diferite la soluţia probei şi la soluţiile standard.

In acest caz se cere să se adauge în soluţiile standard de concentraţii cunoscute, soluţii de concentraţii cunoscute din constituenţii majori.

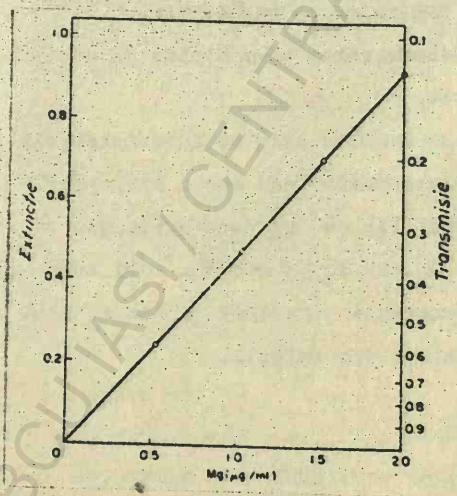


Fig.33. Curba de calibrare pentru determinarea magneziului

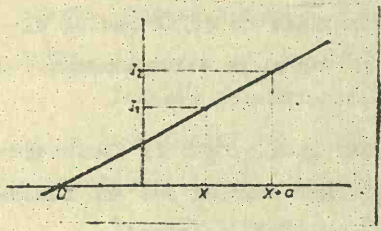


Fig.34. Metoda adausurilor standard

Metoda cea mai obişnuită pentru trasarea curbei de etalonare este să se folosească 4-8 soluţii care conţin concentraţii cunoscute din elementul de dozat şi care să acopere întregul interval de concentraţii al elementului aflat în probele de analizat.

Soluţiile sînt măsurate la spectrofotometru atomic în ordinea: soluţii etalon, soluţii de analizat, soluţii etalon, soluţii de analizat, soluţii etalon, media valorilor obţinute pentru fiecare soluţie etalon este reprezentată grafic, extincţie sau transmitanţă funcţie de concentraţii. In fig.33 este dată o curbă de calibrare pentru determinarea magneziului.

Curba este folosită la determinarea elementului de dozat în soluţiile probelor de analizat.

Cînd nu este posibil să se suprime complet interferenţele se foloseşte metoda adausurilor standard. Dacă curba extincţii concentraţie este o linie dreaptă (Fig.34) şi dacă extincţia soluţiei probei de concentraţie X este I_1 şi aceea a unei soluţii asemănătoare la care o concentraţie cunoscută "a" de element adăugat este I_2, x poate fi calculat din relaţia.

$$x/(x + a) = I_1/I_2$$

Se recomandă să se verifice rezultatul prin măsurarea

extincției unei soluții asemănătoare în care s-a adăugat o concentrație diferită dar cunoscută de element, b. Dacă presupunerile asupra liniarității curbei de etalonare au fost juste, cele două valori ale lui x trebuie să coincidă, dacă nu, se va lua o valoare aproximativă pentru x din cele trei valori măsurate.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

B I B L I O G R A F I E

Allan J.E. - Analyst 83,466(1958); 86, 530 (1961); Spectrochim Acta, 800 (1959); 17, 459 (1961).

Allan J.E. - The use of organic solvents in atomic absorbtion spectrophotometry. - Spectrochim. Acta, 17, 467 (1961).

Angino E.E. şi Billings E.B. - Atomic Absorbtion Spectroscopy in Geology, Ed.Elsevier, New York, 1968.

Belt C.B. - Partial analysis of silicate rocks by atomic absorbtion - Anal. chem. 39, 676 (1967).

Biskupsky U.S. - Fast and complete decomposition of rocks, refractory silicates and minerals. Anal. chim. Acta, 33, 333 (1965).

David D.Y. - Analyst 83, 655 (1968); 84, 536 (1959); 85, 495 (1960); 86, 730 (1961); 87, 576,(1962).

Fletcher K. - Some applications of background correction to trace metal analysis of geochemical samples by atomic absorbtion spectroscopy - Econ. Geol. 65,588(1970).

Kiskbright G.F. şi Sargent M. - Atomic Absorbtion and Fluorescence Spetroscopy. Ed. Academic Press London - New York, 1974.

Malmstadt H.V. şi Chambers W.E. - Analyse spectrochimique d'absorbtion par une méthode de zero. Anal. Chem. 32, 225 (1960).

Moldovan S. - Metode fizice de analiză în chimia analitică. Vol.1.1970, pg.34-66. Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere.

Pinta M. - Recherche et dosage des élèments traces - Ed.Dunod Paris, 1962.

Van Loon J.C. şi Parissis C. - Scheme of silicate analysis based on the lithium metaborate fusion followed by atomic absorbtion spectrometry - Analyst, Lond. 94, 1057 (1969).

Zussman J. - Pysical Methods in Determinative mineralogy. Academic Press London - New York, 1977.

Walsh A. - Application des spectres d'absorbtion atomique à l'analyse chimique. Spectrochim. Acta, 7, 108 (1955).

Welcher F.Y. - Standard methods of chemical Analysis. vol.III A şi III B. Instrumental Methods. Princeton, 1960.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

7. SPECTROSCOPIA IN INFRAROSU

7.1. Aspecte teoretice

Termenul spectroscopie în infraroşu înseamnă studiul spectrelor de absorbţie între lungimile de undă 0,8 şi 1000μ ($1\mu = 10.000$ Å $= 10^{-4}$ cm $= 10^{-6}$m. O unitate mai semnificativă este ω , care este numărul de undă pe cm.

$$\omega = \frac{1}{\lambda} \text{ cm}^{-1}$$

Deoarece frecvenţa ν , a unei radiaţii electromagnetice este dată de relaţia

$$\nu = \frac{C}{\lambda}$$

unde C este viteza radiaţiei electromagnetice (cm/sec), atunci

$$\nu = C\omega$$

Cînd o moleculă absoarbe sau emite o radiaţie de frecvenţă ν, cantitatea de energie schimbată este $h\nu$, unde h este constanta lui Planck, deci numărul de undă este direct proporţional cu energia schimbată.

Comisia pentru spectroscopie a recomandat împărţirea domeniului infraroşu în trei regiuni.

Infraroşu apropiat regiunea cuprinsă între 12500 şi 4000 cm^{-1} (0,8-2,5μ), infraroşu mediu regiunea cuprinsă între 4000 şi 200 cm^{-1} (2,5-50μ) şi infraroşu îndepărtat aflată între 200 şi 10 cm^{-1} sau 50 la 1000μ.

Spectrele infraroşii se datoresc în special mişcărilor de rotaţie şi vibraţie moleculară. Energia totală a unei molecule poate fi considerată ca o însumare a energiilor sale de translaţie, de rotaţie E_r, de vibraţie E_v şi energia electronică E_o.

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY

$$E \simeq E_t + E_r + E_v + E_e$$

Mişcarea de translaţie nu poate fi cuantificată, ea are un caracter continuu şi energia ei nu intră în joc la emisia sau absorbţia radiaţiilor. Energia de translaţii poate fi tratată clasic, adică

$E_t = Mv^2/2$, în care v este viteza centrului de greutate şi toate valorile lui v sînt permise.

Translaţia are trei grade de libertate, aşa încît pe baza teoriei clasice a echipartiţiei energiei, valoarea medie a energiei de translaţii va fi $E_t = 3KT/2$ este aproximativ de 1 Kcal/mol la temperatura camerei (K este constanta lui Boltzmann $1,4.10^{-23}$ j. $grad^{-1}$, iar T temperatură absolută în °K).

La solide libertatea de translaţie este restrînsă, este însă apreciabilă la gaze.

Celelalte forme de energie sînt toate cuantificate, adică molecula nu poate avea decît anumite stări de rotaţie, de vibraţie, sau electronice care se pot modifica prin absorbţia unei energii corespunzătoare de radiaţie.

Energiile înmagazinate de moleculă sub forma de energie de rotaţie sînt mici. De asemenea este mică şi diferenţa de energie dintre două stări de rotaţie. De acelaşi ordin de mărime este şi energia cuantelor necesare unei tranziţii de rotaţie. Cuantele absorbite în timpul unor tranziţii de rotaţie fac parte din domeniul microundelor şi infraroşului îndepărtat (peste 30 μ)

La moleculele mai uşoare diferenţa dintre nivelele de energie este de aproximativ 10^{-2} cal/mol.

La majoritatea solidelor cristaline, rotaţia liberă este

împiedicată şi înlocuită cu o mişcare oscilatorie.

Energiile mişcărilor de vibraţie sînt mai mari, de asemenea şi diferenţa de energie dintre două stări de vibraţie. Cuantele necesare pentru realizarea unor tranziţii de vibraţie fac parte din domeniul infraroşu mediu (3-30μ) sau infraroşu apropiat (0,76-3μ).

Energia de vibraţie este independentă de starea de agregare. Considerînd o moleculă biatomică ca un oscilator armonic, valorile cuantificate ale energiei de vibraţie sînt:

$E_v = h\gamma(v + \frac{1}{2})$ unde γ este frecvenţa de vibraţie mecanică a atomilor (în cazul amplitudinilor mici) în raport cu centrul de greutate, iar v este numărul cuantic de vibraţie care poate lua valori întregi 0,1,2,...

Oscilatorul armonic neputînd avea decît anumite nivele de energie (în funcţie de valoarea numărului cuantic v) diferenţa de energie între două nivele este constantă şi în reprezentarea schematică nivelele energetice ale sistemului, echidistante.

Spre deosebire de cazul rotaţiei, chiar la cel mai scăzut nivel v=0, energia sistemului este diferită de zero.

$E_v = 1/2\ h\gamma$. Aceasta se numeşte deseori energia punctului de zero.

Originea corespunde unei molecule avînd toate nucleele sale în poziţiile lor de echilibru şi lipsită de mişcare relativă.

Produsul $h\gamma$ variază de la aproximativ 300 cal/mol la 10 Kcal/mol, după gradul de libertate la care se referă.

Energiile cele mai mari intră în joc în cazul tranziţiilor electronice; cuantele necesare aparţin domeniului vizibil

(0,4-0,76μ) şi ultraviolet (sub 0,4μ). Doar în cazuri cu totul excepţionale au loc tranziţii şi în infraroşu apropiat. Diferenţele între nivelele de energie sînt de cîteva Kcal/mol, aşa încît toate moleculele se află în stările lor electronice fundamentale de echilibru, la temperatura camerei.

In cazul unor tranziţii în care intervin nivele superioare de energie apar simultan şi tranziţii a unor stări inferioare de energie. Astfel tranziţia de la o stare de vibraţie la alta, este însoţită întotdeauna şi de tranziţii de rotaţie, iar tranziţiile electronice sînt însoţite atît de tranziţii de vibraţie cît şi de rotaţii.

Din acest motiv, unei tranziţii de la un nivel de vibraţie la altul nici nu-i corespund doar cuante de o singură frecvenţă, ci o serie de cuante de frecvenţă diferite, apropiate între ele, corespunzătoare diferitelor tranziţii de rotaţii concomitente. De aceea spectrele de vibraţie moleculară sînt mai complicate decît spectrele de rotaţie pură, fiind de fapt spectre de rotaţie-vibraţie.

Studiul spectrelor în infraroşu permite obţinerea unor date privind structura moleculei ca: distanţele dintre atomi, unghiurile de valenţă, simetria şi deci geometria întregului ansamblu molecular.

Deşi benzile de absorbţie sînt caracteristice moleculei ca un întreg, experienţa arată că moleculele cu structură chimică asemănătoare prezintă spectre infraroşu asemănătoare.
Deşi restul moleculei influenţează într-o măsură mai mare sau mai mică mişcările fiecărei grupe de atomi, totuşi benzile din anumite domenii ale spectrului de absorbţie pot fi atribuire unor anumite grupări de atomi. Tabela nr.11.

Tabela 15

Locul spectral al benzilor caracteristice ale unora dintre cele mai importante grupări

Gruparea	Locul spectral	
	cm^{-1}	μ
OH	2500-3700	2,7 - 4
NH, NH_2	3200-3500	2,8 - 3,2
SH	2550-2600	3,8 - 3,9
PH	2350-2440	4,1 - 4,4
C=O	1540-1870	5,3 - 6,5
N=N	1570-1640	6,1 - 6,4
C=N	1470-1690	5,9 - 6,8
NO_2	1500-1600	6,2 - 6,7
OH	1210-1450	6,9 - 8,3
SO_2	1300-1350	7,4 - 7,7
NO_2	1250-1350	7,4 - 8,0
SO_2	1140-1160	8,6 - 8,8
S=O	1040-1060	9,4 - 9,6

In tabela nr.16 sînt date benzile caracteristice pentru unele minerale în domeniul 500-900 cm^{-1}

Tabela 16

Benzile caracteristice pentru unele minerale, în cm^{-1}.

Moscovit	410	435	470	520	590	600	800	850
	870	1100	1650	3500				
Cuarț	405	470	515	590	615	650	700	720
	880	980	790	810	1110	1390	1480	1100
	1180	1660	1630					
Albit	405	435	470	540	585	610	650	
	730	780	1020	1100	1150	1360	1420	
	1610							
Biotit	460	620	660	675	730	1010	1400	1450
	1650	3630						

Glauconit	405	470	520	590	650	695	780
	810	1100	1200	1640	3470	3630	
Caolin	435	470	540	685	750	790	910
	950	1020	1050	1110	1650	3630	
	3660	3675	3700				
Montronit	450	500	670	780	820	1040	1440
	1640	3550					
Talc	405	430	475	540	675	810	
	1030	1470	1650	3670	3685		
Apatit	405	435	475	575	605	675	
	740	880	970	1050	1100	1430	
	1470	1670	3540	3580	3630	3700	
Barit	450	500	610	635	900	1090	
	1130	1190	1650	2070.			
Gips	405	465	600	670	730	890	
	1130	1150	1400	1450	1630	1690	
	1750	2130	2230	3260	3410	3560	

Tăria legăturii grupei de atomi cu restul moleculei influenţează mişcările ei şi poate provoca deplasarea benzilor respective într-o parte sau alta a domeniului spectral indicat.

Apariţia unor asemenea frecvenţe caracteristice de grup în spectrul I.R. indică în mod cert prezenţa grupurilor respective de atomi şi deci permite elucidarea constituţiei moleculei.

Existenţa unor cataloage de spectre în I.R. face posibilă identificarea calitativă a unor substanţe, organice, anorganice şi aproape a majorităţii mineralelor.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

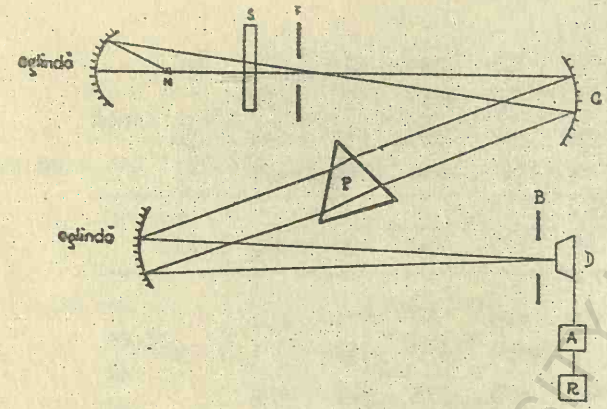


Fig.35. Schema de principiu a unei instalaţii de analiză cu infraroşu: N-sursă Nerst; S-proba de analizat; F,S-rante; P-prismă; D-detector; A-amplificator; R-înregistrator

Aparatură

Sursa de radiaţii trebue să emită un spectru continuu de intensitate suficientă în tot domeniul de frecvenţe corespunzătoare vibraţiilor şi rotaţiilor moleculare. Se folosesc corpuri solide încălzite la incandescenţă cu ajutorul curentului electric, deoarece puterea totală de emisie a acestora este direct proporţională cu temperatura.

Una din sursele mai des folosite în I.R. apropiat şi mijlociu este lampa Nernst, constituită dintr-o mică vergea în compoziţia căreia intră Zr_2O(85-90%) amestecat cu oxizi de yterbiu, erbiu. Acest amestec devine conductor de electricitate după ce este încălzit la 800°C cu o rezistenţă exterioară şi atinge temperatura de lucru 1700°C cînd emite 50-60% din emisia corpului negru.

Datorită fragilităţii materialului şi duratei mici de funcţionare se folosesc surse cu calităţi superioare, surse Globar sau Silit, o vergea din carbură de siliciu. Puterea de emisie este mai mare 75% din emisia corpului negru.

Cuvele pentru probe au dimensiuni diferite, după starea de agregare în care se află substanţa. Pentru gaze se folosesc cuve de dimensiuni mai mari, cu reflexie multiplă (50-100 mm), drumul optic datorită reflexiei multiple ajungînd pînă la ordinul kilometrilor, sau recipiente care să permită presiuni pînă la lichefiere. Pentru substanţe în starea lichidă cuve de la 0,02-0,1 mm, iar în cazul celor solide este folosită tehnica portilării în KBr sau suspensie de mijloc.

Monocromatorul. După ce traversează proba, radiaţia transmisă trebue analizată calitativ şi cantitativ cu ajutorul monocromotorului.

Acesta conţine ca şi aparatele destinate domeniului vizibil, un sistem de concentrare şi paralelizare a radiaţiilor, fante de intrare şi ieşire, dispozitivul de dispersie a energiei radiante după frecvenţă, prismă sau reţea.

Scopul prismei sau al reţelei este de a selecta frecvenţa radiaţiei necesare pe baza devierii diferite a radiaţiei de o anumită frecvenţă. Alegerea materialului prismei este condiţionată de frecvenţele la care se efectuează măsurătorile. Prisma trebue să fie transparentă la radiaţia dorită. In tab 17 sînt date materialele utilizate pentru prisme. Sub frecvenţa menţionată, materialele sînt inutilizabile, din cauza unor absorbţii foarte puternice.

Tabela 17

Materialele utilizate la prismele pentru I.R.

Peste 200 cm^{-1}	Cs.I
Peste 250 cm^{-1}	Cs.Br.
Peste 380 cm^{-1}	K Br
Peste 670 cm^{-1}	Na Cl
Peste 1100 cm^{-1}	Ca F_2
Peste 1600 cm^{-1}	Li F
Peste 2800 cm^{-1}	SiO_2 topită
Peste 5000 cm^{-1}	Sticlă flint

Fiecare material este mai eficace aproape de limita sa inferioară de frecvenţă. Prismele sînt scumpe şi pot fi schimbate rapid. Spectrometrele obişnuite sînt prevăzute cu o prismă de NaCl care acoperă domeniul 700-4000 cm^{-1}. Ele se obţin prin creştere din topitură, ca monocristale.

Reţelele. Prisma poate fi înlocuită printr-o reţea de reflexie, Reţeaua are avantajul unei rezoluţii îmbunătăţite, a unui domeniu mai larg şi a unui preţ mai scăzut. Reţelele au pînă la 20 cm^2 şi 300-3000 linii pe cm. Multe reţele moderne sînt copii în materiale plastice ale unor linieri iniţiale. Copia subţire este montată pe o sticlă optică acoperită cu metal prin evaporare, pentru a obţine suprafaţa de reflexie.

Dacă lumina incidentă cade sub o incidenţă normală, radiaţia de frecvenţă ν cm^{-1} este reflectată de un unghi θ^0 faţă de normală, dat de relaţia

$$\sin \theta^0 = \frac{n}{\nu d}$$ în care n este ordinul reţelei iar d distanţa în cm dintre două linii adiacente ale reţelei, n poate avea valorile 1,2,3,4 etc. Radiaţia se numeşte de ordinul al doilea, al treilea, al patrulea etc.

Aceste ordine superioare pot fi folosite intenţionat, deoarece pentru o reţea şi o frecvenţă dată, rezoluţia este proporţională cu ordinul, aceasta în măsura în care eficienţele difracţiei sub unghiul de strălucire nu sînt nefavorabile.

Detectoarele. Pentru detectarea radiaţiilor I.R. se folosesc receptoare termice care transformă energia radiantă în căldură. Aceasta, prin diferite procedee, este transformată în impulsuri electrice. Detectoarele de I.R. obişnuite sînt de fapt termometre rapide, cu capacitate calorică mică, în care creşterea de temperatură datorită căderii radiaţiei este înregistrată sub o formă electrică potrivită. Termometrele trebue să fie sensibile la cantităţi de căldură f.mici şi să revină la condiţiile obişnuite cînd dispare radiaţia. Un asemenea tip de termometru este un mic receptor de radiaţie, 2 mm x 0,2 mm montat în vid şi legat de un termocuplu.

Se pot folosi termometre cu rezistenţă, în care caz materialul activ este el însuşi elementul receptor ales pentru coeficientul său de rezistenţă termică ridicat. Alimentarea se face cu un curent electric constant şi se amplifică variaţia de tensiune.

Asemenea dispozitive se numesc bolometre.

Un al treilea tip de detector termic, este detectorul pneumatic sau celula Salay. Radiaţia încălzeşte o probă de gaz a cărei dilatare corespunzătoare, distorsionează un perete subţire. Această distorsiune este măsurată, folosind membrana ca o oglindă reflectoare, cu o sursă auxiliară de lumină şi o fotocelulă. Toate 3 dispozitive sînt extrem de sensibile, energia minimă detectabilă este de 10^{-10} W la o lungime de bandă de 1 cm/s la înregistrator.

In aparatele cu înregistrare automată se face o amplificare puternică 10^{10} ori, cu ajutorul unor amplificatoare electrice a căror tehnică de confecționare a progresat mult în ultimul timp.

7.3. Metode experimentale

În jurul anului 1940 cercetările în I.R. erau limitate la sare gemă, regiunea infra roșu mediu 2-15 μm (5000-667 cm^{-1}). Frecvențele benzilor de absorbție erau notate în microni (astăzi denumite μm). Din cauză că acest interval de frecvențe cuprinde vibrațiile fundamentale ale elementelor mai ușoare ca, carbon, hidrogen și oxigen aplicațiile spectroscopiei I.R. la studiile substanțelor organice a luat o dezvoltare rapidă.

În jurul anului 1960 prin folosirea rețelelor de difracție, regiunea infraroșu mediu a fost extinsă la 300 cm^{-1}, iar benzile de frecvență erau notate în unități de undă pe centimentru sau cm^{-1}*. Această adăugare a "regiunii bromurii de cesiu" (700-300 cm^{-1}) la infraroșu mediu a extins considerabil folosirea spectroscopiei I.R. la analiza substanțelor anorganice (Miller F.A) și la minerale (Moenke H). O extindere a studiilor asupra minerelor s-e făcut prin construirea de aparate care lucrează în regiunea spectrală 200-10 cm^{-1} infraroșu îndepărtat, unde multe minerale dau frecvență caracteristice (Karr.C).

---

*) Relația dintre frecvența ν, exprimată cu numere de undă (cm^{-1}, cicli pe cm) și lungimea de undă λ exprimată în micrometri (μm) este $\nu(cm^{-1}) = 10^4/\lambda$ (μm).

a. Considerații asupra preparării probelor. Foarte multe spectre de minerale, obținute în I.R. sînt de calitate inferioară din cauza preparării improprii a probelor.

Factorul fizic cel mai important de care trebuie să se țină seama pentru obținerea de spectre I.R. de foarte bună calitate este mărimea particulelor.

Teoretic, mărimea particulelor trebue să fie mai mică decît lungimea de undă a radiației incidente I.R. în scopul micșorării împrăștierilor și a pierderilor prin reflecție. Prin urmare, mărimea particulelor nu trebuie să depășească 2 μm pentru probele examinate în regiunea infraroșu mediu 5000-200 cm^{-1} (2-50 μm).

Reducerea mărimii particulelor prin măcinare trebuie făcută sub răcire, deoarece efectele termice care apar în timpul unei măcinări uscate și viguroase pot produce transformări polimorfe sau deteriorări a structurii minerale. Dacă se folosește o măcinare mecanică, trebuesc făcute opriri periodice pentru răcire. Dacă măcinarea se face manual, în mojarul de agat trebuie adăugat alcool pentru răcire și pentru a obține particule cît mai uniforme ca mărime. Măcinarea umedă este frecvent folosită atît mecanic cît și manual. În loc de alcool se poate folosi acetonă însă, în cazul amestecurilor de minerale, are loc o separare diferențiată a mineralelor individuale aflate în stare foarte fină, în suspensie. Dacă particulele minerale sînt mult mai mici decît lungimea de undă a radiației I.R. forma variată a cristalitelor poate produce modificări a frecvenței benzilor de absorbție și pot fi cauza apariției în spectrul I.R. a unor benzi adiționale.

Un alt factor care trebuia luat în considerare pentru a obține un spectru I.R. de bună calitate este de a potrivi indicii de refracție ai matricei și a probei. Diferența mari între indicii

de refracție a probei și a mediului de dispersie, asociate cu mărimea prea mare a particulelor probei poate produce distorsiunea și schimbarea poziției benzilor de absorbție.

Metodele de preparare a probelor pentru regiunea infraroșu îndepărtat (200-10 cm^{-1}) nu sînt diferite de acelea folosite pentru regiunea infraroșu mediu. Totuși, reducerea mărimii particulelor este mai puțin stringentă la frecvențe mai mici, regiunea infraroșu îndepărtat este influențată de aceleași anomalii ale stării solide care influențează și regiune infraroșu mediu.

b. Tehnica obținerii unui film de pulbere uscată

Se pot obține direct spectru I.R. pentru minerale făcînd un film subțire de pulbere foarte fină de probă (1-3 μm), depunînd pe o lamă de sare NaCl o pată de pulbere foarte fină amestecată cu alcool. Tehnica filmului de pulbere a fost folosită pentru studiu de minerale în infraroșu apropiat (Hunt J.M), astăzi folosirea sa este limitată. Dezavantajele principale sînt: excesiva împrăștiere la frecvențe mai mari, nesiguranță în analizele cantitative din cauza neuniformității grosimii filmului și orientării preferențiate a particulelor din probă.

Se poate recurge la această metodă, atunci cînd celelalte tehnici de preparare a probelor sînt nesatisfăcătoare.

c. Tehnica încorporării

Cea mai simplă metodă pentru a pregăti mineralele pentru măsurători în I.R. este de a încorpora proba într-un lichid inert nevolatil. Această metodă este recomandată în cazul compușilor anorganici care pot reacționa chimic, din cauză că agentul de încorporare este inert. Această metodă de preparare a probelor de minerale a fost folosită pentru studii calitative a mineralelor

în infraroşu apropiat, astăzi este puţin folosită din cauza dificultăţilor de pregătire a probelor pentru analize cantitative. Metoda, dacă este corect folosită, permite obţinerea de spectre de minerale de bună calitate. Proba poate fi sau majorată separat sau la un loc cu agentul de încorporare. Pasta, care conţine 2 la 3 mgr de probă dispersată omogen în cîteva picături de agent de încorporare este întinsă între două lame de clorură de sodiu, grasimea stratului poate fi variată prin rotirea plăcilor şi aplicarea unei presiuni pentru a îndepărta excesul de material. Cel mai folosit agent de încorporare este un ulei mineral inert, Nujol sau ulei de parafină, C_{20}-C_{30}, care este transparent în regiunile infraroşu mediu şi infraroşu îndepărtat, cu excepţia benzilor de absorbţie ale C-H la frecvenţele de 2900,1450 şi 1375 cm^{-1}. Alţi agenţi de încorporare care nu conţin legături C-H ca de ex. hidrocarburi halogenate ca hexaclor-butadien sau Fluorolube pot fi folosiţi pentru a obţine date în aceste regiuni. Se poate folosi un amestec de Nujol şi Fluorolube transparent în regiunile 3800-1333 cm^{-1} şi 1333-45 cm^{-1}, pentru a obţine spectre în această regiune.

Metoda încorporării are dezavantajul pierderilor ridicate prin împrăştiere, dificultăţi în obţinerea unei dispersii uniforme şi aplicabilitate limitată la determinări cantitative. Se pot obţine rezultate cantitative acceptabile prin folosirea de standarde interne şi un control riguros al condiţiilor de preparare a probelor.

Pasta trebuie introdusă în celule de polietilenă pentru a preveni contaminarea aparaturii care lucrează în infraroşu îndepărtat, unde se foloseşte vacuum pentru anularea absorbţiei în-

tense a vaporilor de apă.

c. Tehnica pastilării

In această metodă, proba de mineral pulverizat este suspendată într-o matrice sub forma de pastilă, a cărei alegere depinde de transparența materialului în intervalul spectral care interesează, de apropierea valorilor indicelor de refracție a probei și a matricii și de stabilitatea chimică.

Ca mediu de încorporare se folosește în primul rînd KBr. In locul ei se poate folosi KCl, KI sau NaCl.

KBr este transparentă la frecvența mai mari, din care cauză este larg folosită pentru studierea grupelor hidroxil. Apa absorbită atît de probă cît și de KBr poate fi îndepărtată prin încălzirea pastilei de KBr la 50°C în vid de 1 torr timp de cîteva ore, sau prin încălzire la 80°-100°C peste noapte. Pastilele de KBr trebuie să aibă grosimea de 1 mm.

Pentru a obține spectre în regiunea infraroșu mediu, (4000-200 cm^{-1}), matricea cea mai bună se obține făcînd pastile de CsI de grosime 0,8 mm, care sînt transparente la 175 cm^{-1}. Totuși pastilele de CsI prezintă o împrăștiere crescută a radiației. IK la lungimi de undă mai mici în comparație cu KBr și absorb mult mai puțină apă în timpul pastilării (Estep P.A). Pentru a obține spectre în infraroșu îndepărtat, se folosește pentru obținerea matricei o pulbere de polietilenă, deoarece pastilele de polietilenă de 0,25 mm grosime sau o bună transmitanță în regiunea 1000-20 cm^{-1}.

Ca materiale pentru obținerea de pastile transparente în I.R. se mai folosesc AgCl, Cs Br, NaCl, KCl, CaF_2, BaF_2, $SbCl_3$ și Teflonul (polytetrafluoroetilena), însă, toate au aplicații li-

mitate. In cazul folosirii KBr şi CsI pot avea loc reacţii de schimb anionic, cu anionii din probă, reacţii de care trebuie să se ţină seama la interpretarea spectrelor I.R.

Pentru a obţine o pastilă de halogenură alcalină de diametru 13 mm, 0,5 la 2 mg probă foarte fin majorată şi 200 la 400 mg KBr sau 400 la 500 mg Cs I sînt cîntărite la microbalanţă, sînt trecute în celula unui vibrator în care se amestecă cîteva minute. Amestecul, bine omogenizat este trecut într-o matriţă de oţel inoxidabilă şi presat cu o forţă de 5.10^3-1.10^4 Kgf/cm^2 timp de cîteva minute (condiţiile exacte de lucru sînt indicate în instrucţiunile de folosire a matriţei furnizată de firma producătoare). Pastila obţinută trebuie să fie transparentă sau puţin translucidă.

Concentraţia optimă a substanţei de analizat în KBr este dată în Tabela nr.17.

Tabela nr.17

Concentraţia optimă a unor minerale în pastile pastila de KBr

Mineral	Mineral de analizat în KBr%
Silicaţi	0,20
Oxizi, hidroxizi	0,20-0,25
Carbonaţi	0,25
Sulfaţi	0,20-0,25
Boraţi	0,10-0,25
Halogenuri	0,25
Nitraţi	0,20
Fosfaţi, vanadaţi	0,20-0,25

Dezavantajele principale ale tehnicii pastilării cu KBr sînt:

1. Datorită higroscopicităţii, pastila conţine întotdeauna o cantitate mai mică sau mai mare de apă care absoarbe la 1640 cm^{-1} şi la 3340 cm^{-1}.

2. Apa absorbită poate activa unele interacţiuni între matriţă şi mineralul încorporat.

3. Pulverizarea şi presarea substanţei minerale poate conduce la modificări fizice sau chimice ale mineralelor sau la impurificarea prin abraziune cu materialul mojarului. Dintre modificările fizice, în timpul pastilării pot avea loc transformări polimorfe, sau orientări ale substanţei care determină fenomenul dicroism, transformări care duc la dispariţia, apariţia sau modificarea unor benzi de absorbţie.

Reprezentarea grafică a spectrelor

Reprezentarea grafică a unui spectru IR se poate face în diferite forme. Abcisa poate să reprezinte lungimea de undă λ, frecvenţa γ sau numărul de undă ω. Unitatea de lungime de undă folosită exclusiv este micronul μ; pentru frecvenţă se utilizează unitatea Hertz (Hz), pentru numărul de undă se utilizează unitatea cm^{-1}.

Ordonata poate să reprezinte transmisia sau absorbţia (în procente); absorbanţa (extincţia), coeficientul molar de extincţie ε (în l)/cm mol.) sau log. ε. Coeficientul molar de extincţie ε se utilizează în unele reprezentări grafice, pentru compararea absorbţiei soluţiilor pe baza concentraţiei molare. Pentru ordonată se utilizează o scară liniară. Dacă se reprezintă lungimile de undă, există dezavantajul că pe măsură ce se intră în domeniul lungimilor de undă mai mari, benzile se măresc şi devin mai largi. Dacă se utilizează scara liniară a numerelor

de undă, acest dezavantaj nu apare.

Reprezentarea abcisei în ordinea descrescîndă a numerelor de undă a rezultat din tradiţia reprezentării spectrelor în ordinea crescîndă a lungimilor de undă.

In fig.36 şi 37 sînt date două spectre I.R., pentru una şi aceeaşi substanţă, cu o scară liniară a lungimii de undă, respectiv a numerelor de undă.

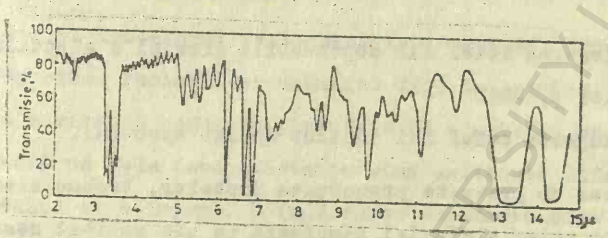


Fig.36 Spectru I.R. cu scară liniară a lungimilor de undă

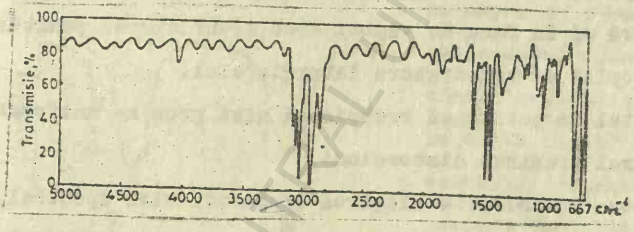


Fig.37 Spectru I.R. cu scară liniară a numerelor de undă

7.4. Analiza calitativă

Metoda spectroscopiei I.R. în analiza calitativă este frecvent folosită în prezent, alături de celelalte metode de analiză din chimia organică şi anorganică. Punctul de plecare pentru analiza spectroscopică I.R. îl constituie recunoaşterea principială a existenţei frecvenţelor caracteristice grupărilor

de atomi din structura unei molecule. Ca urmare, spectrul unui amestec constă dintr-o suprapunere aditivă a spectrelor componentelor, în afară de unele excepţii, care se referă la acţiunile intermoleculare ale componentelor. Pentru a se obţine un spectru bun trebuesc luate în consideraţie următoarele:

1. alegerea celei mai potrivite metode de preparare a probelor.

2. alegerea celei mai convenabile grosimi a stratului sau a concentraţiei probei.

3. alegerea celui mai indicat aparat spectral.

In ceea ce priveşte prepararea probelor, trebue aleasă metoda în care materialele îşi păstrează pe cît posibil neschimbată starea originală, adică lichidele să fie studiate ca atare, solidele dispersate în KBr sau nujol. Structura moleculelor poate fi studiată şi în faza de vapori dacă lichidele au punctul de fierbere apropiat de temperatura laboratorului.

Stratul de substanţă trebuie să aibă grosime uniformă, astfel spectrul prezintă distorsiuni.

In ceea ce priveşte alegerea dispozitivului spectral, pentru analize calitative se foloseşc spectrofotometru cu o singură prismă de NaCl care acoperă domeniul 2 -15μ.

Pentru alte regiuni se folosesc prisme de LiF (NaCl), KBr care se schimbă automat, şi care acoperă total regiunea 2-25μ. (Spectrofotometrul U.R-10).

Pentru analiza calitativă a unui amestec care cuprinde componenta cunoscute este necesar să se cunoască spectrele componentelor în stare pură. Cele mai curente analize care se cer sînt următoarele:

1. Detectarea impurităţilor cunoscute; analiza este necesară mai ales pentru produşii comerciali.

2. Clasificarea probei ca substanţă pură sau ca amestec de izomeri, cînd compusul prezintă izomeri.

3. Stabilitatea schimbării chimice a amestecului sub acţiunea unor anumite cauze, ca tratament cu radiaţie, îmbătrînire etc.

4. Detectarea produşilor intermediari, cînd se cercetează desfăşurarea radiaţiilor chimice. Cînd în spectrul unei substanţe apare o singură bandă în plus faţă de a alteia, aceasta constituie o dovadă că cele două substanţe sînt calitativ diferite sau că substanţa este impură. O impuritate cunoscută este pusă în evidenţă uneori de prezenţa unei benzi distincte cum este banda indicată de săgeată în fig.38 a. Alteori peste banda mai slabă a impurităţii se suprapun o bandă intensă a componentei principale, producînd o asimetrie a benzii intense ca în fig.38 b. Se poate de asemenea prezenta cazul cînd peste o bandă intensă a impurităţii să se suprapună o bandă intensă a componentei principale. In acest caz, impuritatea poate fi detectată cu ajutorul benzilor secundare mai slabe.

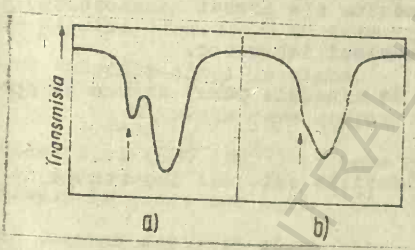


Fig.38

Faptul că orice impuritate chimică într-o substanţă (cu excepţia cîtorva substanţe care nu absorb în infraroşu) duce la apariţia unei benzi suplimentare în spectrul substanţei, spectrofotometria în infraroşu permite şi controlul purităţii substanţelor.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Punerea în evidenţă şi mai ales identificarea impurităţilor impune folosirea unei aparaturi perfecţionate în care de obicei spectrul de transmisie este înlocuit de spectrul de reflexie.

In ceea ce priveşte identificarea mineralelor prin spectroscopie I.R., spectrul infraroşu al unui mineral este determinat de natura, numărul şi poziţia relativă a atomilor componenţi, adică de structura moleculei.

Orice modificare a unui element structural implică modificarea corespunzătoare a spectrului.

Practic această proprietate este folosită la identificarea mineralelor, prin compararea spectrului obţinut, cu spectre etalon. Ideal este să se obţină spectre etalon în aceleaşi condiţii de preparare a probelor cu acelea ale probei necunoscute, la acelaşi aparat spectral, deci în acelaşi laborator.

Dacă nu dispunem de probe de minerale pure trebue să apelăm la datele din literatură.

In tabela 18 sînt date colecţiile cele mai importante de spectre I.R. pentru minerale.

Tabela nr.18

Colecţii de spectre infraroşu pentru minerale, roci şi substanţe anorganice

Colecţia	Domeniul spectral (cm^{-1})	Numărul şi tipul de spectre I.R.
Miller F.A.şi Wilkins C.H. (1952)	5000-625	159 spectre subst. anorganice
Moenke(1962,1966)	4000-400	505 minerale
Sadtler (1972)	4000-250	1300 spectre subst. anorganice
Sadtler (1973)	4000-250	300 minerale şi roci

Farmer V.C.	1800-400	175 minerale
Nyquist şi Kagel(1971)	3800-45	884 subst.anorganice
Miller şi alţii(1952)	700-300	208 subst.anorganice
Bolddrev A.I.(1976)	3400-400	360 minerale.

7.5. Legături dintre spectrele infraroşu şi structura mineralelor

Caracteristicele spectrului I.R. ale unui mineral depind de tipul legăturilor dintre atomii din care este constituit.

Din punctul de vedere al tipurilor de legături, există patru tipuri de spectre infraroşu:

1. Minerale cu legături metalice (Cu,Au) care nu prezintă benzi de absorbţie, de vibraţie fundamentale.

2. Minerale cu legături ionice care conţin ioni monoatomici pozitivi şi negativi (NaCl) care nu prezintă unităţi moleculare care vibrează separat, însă care prezintă benzi de vibraţie ale celulei elementare de frecvenţă joasă ($< 300\ cm^{-1}$) şi care sînt obişnuit largi şi slabe.

3. Minerale care conţin legături covalente între anioni poliatomici (CO_3^{2-}, SO_4^{2-}) şi care prezintă benzi puternice de absorbţie la frecvenţe mari (1500-300 cm^{-1}) provenite de la vibraţii interne datorită mişcărilor în interiorul acestor grupe şi vibraţii externe ale celulei elementare la frecvenţe mai mici ($<300\ cm^{-1}$), datorită relativei mişcări dintre aceşti anioni ca unităţi rigide şi ioni vecini din structură.

4. Minerale în care întregul aranjament atomic este legat sau polimerizat în trei dimensiuni prin legături covalente ca o moleculă gigant (de ex.cuarţ) şi care dă spectre complexe.

In ultimul timp s-au făcut progrese substanţiale în în-

ţelegerea dinamicii celulei elementare şi spectrele de vibraţii ale cristalelor ionice, de ex. a halogenurilor alcaline.

Totuşi, cunoştinţele detaliate asupra spectrelor de vibraţie ale cristalelor necubice care conţin ioni moleculari sînt incomplete.

Au fost publicate spectre I.R. pentru compuşi anorganici, care pot fi folosite şi la studiul spectrelor unor minerale.

Spectrele infraroşu care pot fi folosite ca spectre standard trebuesc obţinute pe probe minerale a căror structuri şi puritaţi trebuesc verificate prin difracţie cu raze X petrografie optică şi analize chimice. La publicarea spectrelor infraroşii pentru un mineral, este important să se dea informaţii asupra geologiei sale, deoarece au fost găsite multe exemple de vibraţii spectrale caracteristice în probe provenite din diferite surse. Factorii care produc variaţii subtile în spectrul unui mineral, ca de exemplu modificări uşoare ale structurii, compoziţiei sau morfologiei cristalitelor, toate reflectă ambianţa geochimică şi fizică a formării sale, şi pot fi folosite ca sursă de informaţii asupra depozitului în care mineralul a fost găsit.

7.6. Analiza cantitativă

Analize cantitative reproductibile, asupra probelor în fază solidă de minerale, pot fi făcute cu condiţia controlării riguroase a condiţiilor de preparare a probelor. Proba trebuie examinată prin difracţie cu raze X pentru a verifica interpretarea calitativă prin infraroşu şi pentru a fi siguri că toate fazele minerale au fost luate în considerare.

Prezenţa unor anumite minerale trebue observată cu grijă sau din cauză că ele nu au benzi de absorbţie în regiunea spec-

trală examinată (de ex.cîteva sulfuri metalice nu prezintă spectre de absorbţie în infraroşu mediu) sau benzile de absorbţie ale unor minerale prezente, benzi mai puternice, maschează benzile de absorbţie mai slabe ale altor minerale.

După ce au fost identificate toate componentele unui amestec de minerale, sînt selectate benzile de absorbţie pentru fiecare mineral, care ar putea fi folosite în analiză, care sînt unice şi care pe cît este posibil, sînt izolate.

Pentru fiecare bandă de absorbţie care poate fi folosită în analiza cantitativă, se determină absorbtivitatea care este o măsură a cantităţii de radiaţii absorbite de acea vibraţie particulară a structurii.

Valoarea absorbtivităţii pentru o anumită bandă de absorbţie este o funcţie de materialul folosit ca matrice, de prepararea probei şi de condiţiile instrumentale la care se fac măsurătorile.

Valoarea absorpţiilor se poate obţine din spectrul unei probe de mineral pur a cărei mărime a particulelor este mai mică decît lungimea de undă a benzii absorbite.

Pentru a obţine particule de mineral de aceeaşi mărime cea mai simplă metodă este de a controla riguros timpul de majorare mecanică a probei.

Timpul minim de măcinare cerut pentru a ajunge la o absorptivitate constantă pentru o anumită bandă de absorbţie, este specific pentru fiecare echipament de majorare şi procedee folosite în fiecare laborator individual.

Valoarea constantei de absorbtivitate poate fi folosită la determinări cantitative numai dacă spectral infraroşu indică

că nu apar modificări structurale.

Un studiu asemănător trebuie făcut şi asupra amestecului de mai mulţi componenţi (roca) care trebuie analizat în scopul reducerii mărimii particulelor şi a determinării neapariţiei de modificări în compoziţia structurală a probei în timpul prelucrării mecanice. La o mojarare excesivă mineralele mai dure din amestec pot altera structura mineralelor mai moi. Pentru ca substanţa folosită ca matrice KBr şi CsI, să nu influenţeze asupra absorbtivităţii probei de analizat, mărimea granulelor de KBr, sau CsI. trebue menţionată constsntă (200-400 mesh).

Precizia determinărilor cantitative depinde, dacă benzii de absorbţie alese i se poate aplica legea lui Beer, adică dacă absorbtivitatea benzii selectate este constantă în raport cu modificările concentraţiei şi grosimii probei, adică

$$A = abc$$

unde

A - este absorbanţa benzii selectate

a - absorbtivitatea în unităţi l/mm

b - grosimea pastilei în mm

c - concentraţia în procente

Absorbanţa este definită ca $\log I/I_0$ unde I_0 este intensitatea radiaţiei incidente pe probă şi I este intensitatea transmisă prin probă. Absorbţia poate fi de asemenea definită ca log 1/T, unde T este transmitanţa, sau I/I_0, această relaţie fiind adesea folosită în determinările spectrofotometrice cantitative deoarece spectrele sînt date direct în procente de transmitanţă.

Dacă legea lui Beer nu poate fi folosită din cauza interacţiunilor moleculare sau erorilor instrumentale, se trasează o

curbă de etalonare absorbanță funcție de concentrație peste întreg intervalul de concentrații care interesează, chiar dacă curba nu este liniară.

Pentru a măsura absorbția unei anumite benzi, se folosește tehnica liniei de bază. Pentru aceasta se unește cu o linie, o regiune cu absorbție nespecifică, cu alta, de cealaltă parte a maximului de absorbție. Absorbanta este apoi măsurată ca distanța de la maximul benzii de absorbție la linia de bază. Cînd există mai multe posibilități de a trasa linia de bază, alegerea trebuie făcută asupra aceleia care dă o linie dreaptă în reprezentarea grafică, concentrație funcție de absorbanță.

Dacă se trasează o curbă de etalonare folosind probe etalon sintetice, precizia determinărilor poate atinge 0,5-3% procente în greutate.

Una dintre cele mai serioase limitări a analizelor cantitative a mineralelor și a substanțelor anorganice este inerentă absorbtivitatea ridicată, factor care împiedică studii prin transmisie directă prin pastile subțiri. Absorbția intensă impune folosirea de cantități foarte mici de probă incluse în pastile în așa fel încît benzile de absorbție să fie încă măsurabile, ori, apar erori la cîntărirea probelor. Se pot obține rezultate reproductibile prin folosirea unei microbalanțe.

7.7. Măsurători de emisie și reflecție

In afară de măsurarea absorbției radiației infraroșu de către o probă de mineral, există două alte metode pentru obținerea de spectre infraroșu, prin spectroscopie de emisie și de reflecție. Aceste metode importante prezintă interes din cauza fe

losirii lor la aplicaţii de la distanţă, ca explorarea resurselor geologice, trasarea de hărţi geologice; studii asupra lunei şi planetelor (Vincent and Thomson). Interpretarea datelor obţinute de la distanţă necesită măsurători ale proprietăţilor de emisie sau de reflecţie asupra unui număr mare de probe naturale sau sintetice de roci şi minerale (Hovis W.A; Howis W.A. şi Callahan W.R.). Datele spectrale obţinute printr-o tehnică pot fi folosite la deducerea de informaţii obţinute prin alte metode, prin aplicarea ecuaţiilor de bază care leagă cele două fenomene. De ex. măsurarea proprietăţilor de reflecţie a unui mineral este o metodă indirectă dar precisă pentru determinarea emisivităţii sale (Hovis and Callahan).

Spectroscopia prin reflecţie este în special folosită la studierea mineralelor care sînt prea opace la măsurătorile prin transmisie totuşi este mai puţin sensibilă decît metoda prin transmisie din cauză că este o tehnică de suprafaţă; metoda prin reflecţie furnizează informaţii asupra texturii şi orientării pentru probe de roci şi minerale care au fost distruse prin pulverizare.

Pentru a obţine informaţii asupra compoziţiei globale, se pot obţine spectre de bună calitate asupra pastilelor obţinute prin comprimarea de pulberi de probe cu dimensiunea granulelor mai mică 5 μm.

Recenta dezvoltare a tehnicilor de micro-reflecţie au făcut posibilă combinarea datelor obţinute prin infraroşu cu acelea obţinute prin alte tehnici nedistructive ca microscopie optică sau electronică, asupra aceleiaşi probe.

B I B L I O G R A F I E

Bolddrev A.I. - Infrakrasnîie spectrî mineralov Moscva "Nedra" 1976.

Estep P.A., Kovadr YJ şi Kan C. - Quantitative infrared multi component determination of minerals occuring in coal. Anal.chem.40,358 (1968); 40, 602 (1968).

Farmer U.C. - Infrared Spectra of Minerals - mineral Soc.monograph 4 Mineral Soc.,London.

Howis V.A. - Infrared spectral reflectance of somme common minerals - Appl. opt.5(2) 245(1966).

Howis V.A. şi Callahan V.R. - Infrared reflectance spectra of igneous rocks, tuffs and red sand stone from o,5 to 22 μ J.opt.Soc.Am.56, 639(1966).

Hunt Y.M. şi Turner D.S. - Determination of mineral constituents of rocks by infrared spectroscopy. Anal. Chem.25,1169 (1953).

Hunt Y.M., Wisherd M.P. şi Bonham L.C. - Infrared absorbtion spectra of minerals and other inorganic componends - Anal.Chem. 22, 1478 (1950).

Karr C. şi Kovadr Y.Y. - Far-infrared spectroscopy of minerals and inorganic. Appl. Spectroscop. 23, 219(1969).

Nyquist R.A. şi Kagel R.O.- Infrared Spectra of inorganic compounds. Academic. Press, New York, 1971.

Miller F.A. şi Wilkins C.A. - Infrared Spectra and characteristics frequencies of inorganic ions. Anal. Chem. 24,1253(1952).

Miller F.A., Carlson G.L., Bentley F.F. şi Jones W.H. - Infrared spectra of inorganic ions in cesium bromide region (700-300 cm^{-1}). Spectrochim. Acta 16,135 (1960).

Moenke H. - Mineralspektren. Acad. Wiss. Berlin, Akademic Verlag, Berlin, 1962 (vol.I) şi 1966 (vol.II).

Sadtler Research Lab.Inc. (1972 şi 1973) special Collection Inorganics, Philadelphia, Pa.

Vincent R.R. şi Thomson F. - Spectral compositional imagining of silicate [illegible] J.Geophys.Res.77,2465(1972).

8. ANALIZA ROENTGENOGRAFICA

8.1. Consideraţii teoretice

Anul 1912, cînd Laue şi colaboratorii săi au dovedit experimental că un cristal funcţionează ca o reţea de difracţie pentru razele X, poate fi socotit anul unei cotituri radicale asupra concepţiei despre structura corpului solid. Acelaşi an coincide şi cu descoperirea metodei de investigaţie a substanţelor în fază solidă, analiza structurală.

In acest capitol sînt prezentate acele aspecte ale difracţiei cu raze X care sînt mai folosite în mineralogie şi cristalografie, presupunîndu-se că sînt anticipat cunoscute principiile de bază ale cristalografiei şi de asemenea unele cunoştinţe asupra metodei de difracţie cu raze X.

Aspectele teoretice şi practice sînt prezentate pe scurt, pentru probleme speciale este necesar să se apeleze la lucrări mai detaliate, unele din acestea sînt date în bibliografia de la sfîrşitul capitolului.

Numim radiaţii X sau radiaţii Roentgen domeniul de unde electromagnetice cuprins între 100 Å şi 0,1 Å (1 Å=10^{-10}m). Razele X folosite în radiocristalografie sînt radiaţii electromagnetice de lungimi de undă cuprinse între 0,5 Å-2,5 Å.

Razele X folosite în radiografie au în medie o lungime de undă scurtă 0,05-1 Å.

Energia radiantă se manifestă sub cele două aspecte complementare, aspectul ondulatoriu şi aspectul corpuscular. Este mai uşor să considerăm undele, caracterizate prin lungimea lor de undă, decît să ni le imaginăm ca un flux de fotoni, care se propagă cu viteza luminii C=2,998.10^{10} cm/s, fiecare foton posedînd energia

($\lambda = 5{,}662 \cdot 10^{-3}$ Å.). Frecvenţa radiaţiilor X este de 1000 de ori mai mare decît radiaţia luminoasă, fotonul X posedînd o energie mult mai mare decît fotonul de lumină.

Datorită acestui fapt, interacţiunea radiaţiilor X cu materia are proprietăţi particulare care sînt datorite a două fapte esenţiale: valori mici ale lungimii de undă şi energie mare a fotonului.

Lungimea de undă a razelor X este de acelaşi ordin de mărime ca dimensiunile atomilor şi cu distanţele dintre atomi, în materia în stare condensată.

Energia fotonului X este comparabilă cu energia legăturilor straturilor electronice cele mai profunde din atom, în timp ce fotonul luminos are o energie de ordinul de mărime aceleia a electronilor de valenţă.

Din aceste cauze, radiaţia X trece prin corpuri opace, este invizibilă, produce înegrirea emulsiilor fotografice, fluorescenţă în cîteva substanţe ca platinocianură de bariu, ionizează gazele şi este absorbită diferenţiat de materiale, în funcţie de densitate sau masă atomică.

Pe baza acestor proprietăţi, radiaţia X a căpătat o largă aplicaţie în radiocristalografie, radiografia medicală şi tehnică, fluorescenţă cu raze X etc.

8.2. Aparatura de radiaţii X

Din electrodinamica clasică se cunoaşte că, un electron care se mişcă accelerat, radiază unde electromagnetice sub forma unui spectru continuu. Dacă notăm cu Δt timpul în care electronul a fost frînat complet, adică viteza lui s-a micşorat la zero, găsim pentru energia totală radiantă W următoarea expresie:

$$W = \frac{2 e^2 v^2}{3C^3 \Delta t}$$

unde: e - este sarcina electronului

v - viteza electronului

C - viteza luminii în vid.

Relaţia arată că energia radiantă W, este cu atît mai mare cu cît Δt este mai mic şi cu cît viteza electronului este mai mare. Timpul Δt va fi mic în cazul frînărilor bruşce, condiţie care se realizează la bombardarea unui anod plasat în calea unui fascicol de electroni rapizi. Pe acest fenomen se bazează construirea tuburilor pentru obţinerea radiaţiilor X.

Un tub roentgen este alcătuit dintr-un tub de sticlă cu doi electrozi interiori: anodul (+) şi catodul (-). Electronii sînt emişi la catod de către un filament de wolfram încălzit la incandescenţă (2000-2500°K) cu ajutorul unui curent luat de la transformatorul 3. Un manşon metalic sub forma unei pîlnii, legat electric de catod, focalizează fascicolul de electroni.

Tensiunea de accelerare a electronilor se realizează cu un transformator ridicător de tensiune de la 220 V la 10-100 KV (2). Voltmetrul (1) controlează tensiunea de intrare iar miliampermetrul (5) măsoară curentul din tubul electronic. Fig.39.

Aerul din tub este evacuat în prealabil pînă la un vid înaintat 10^{-6} mm col Hg.

Radiaţia X se produce în urma ciocnirii electronilor acceleraţi cu focarul anodului (anticatoda), confecţionat din Cu, Fe, Co, Ni, Cr, Mo, Ag etc. Suprafaţa anodului este de cîţiva mm^2. In limitele acestei pete de cîţiva mm^2 are loc frînarea puternică a electronilor; în fiecare secundă se elimină o cantitate de căldură de 120-1200 cal. care trebuie eliminată, altfel anodul se

topeşte. Pentru evitarea topirii anodului, prin interiorul lui circulă un curent de apă de răcire. Curentul anodic al tubului variază de la 10-100 m A.

Părţile tubului prin care iese radiaţia, ferestrele, se confecţionează din sticle speciale, plăcuţe subţiri de sticlă Lindemann, mică sau sticlă de beriliu care absorb între 5 şi 50% din radiaţie, gradul de absorbţie crescînd în seria: sticlă de beriliu, mică, sticla Lindemann. Absorbţia radiaţiei creşte accentuat şi cu lungimea de undă, undele cu lungime mai mare de 5Å practic nu părăsesc tubul.

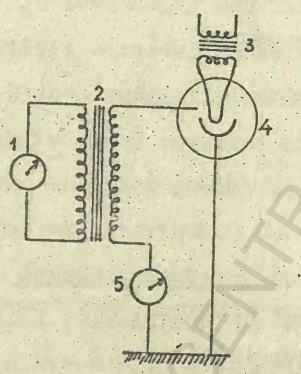


Figura 39 Schema unei instalaţii cu raze X

La tuburile obişnuite unghiul de ieşire a radiaţiei faţă de normala la axa longitudinală a tubului este de 6°. Numărul ferestrelor variază între 1 şi 4, după profilul focarului anodului.

Ca tipuri constructoare se deosebesc: tuburi închise cu durata de funcţionare de cca.1000 ore şi tuburi deschise, care se videază înainte de fiecare determinare, cu durată de funcţionare nelimitată.

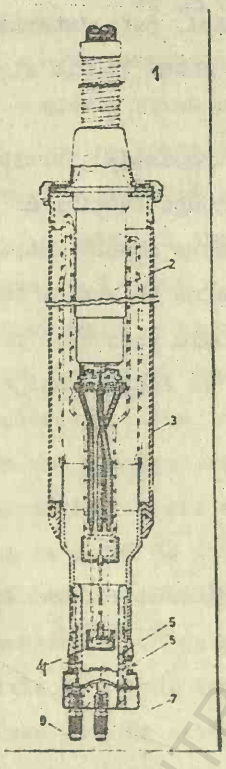


Figura 40. Secţiune printr-un tub Roentgen: 1. Soclu. 2. Cablu de tensiune înaltă. 3. Manşon de protecţie. 4. Catod. 5. Anod. 6. Fereastră de beriliu. 7. Intrarea apei de răcire. 8. Ieşirea apei de răcire

In fig.40 este dată o secţiune printr-un tub Roentgen.

O instalaţie de raze X mai cuprinde:

- stabilizator de tensiune.
- autotransformator
- transformator de înaltă tensiune (2)
- redresor
- instalaţie de răcire prevăzută cu releu de debit şi sirenă de alarmă
- filtre de monocromatizare
- aparatură de înregistrare
- dispozitive de protecţie.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Aparatura de înregistrare constă din film fotografic special sau camere de ionizare sau contoare Geiger-Müller.

Filtrele de monocromatizare constau din plăcuţe metalice foarte subţiri, din metale pure, prinse într-o montură, care dă pot fixa în dreptul ferestrelor tubului Roentgen.

8.3. Spectre roentgen de emisie

Prin bombardarea anodului cu electroni, se obţin două feluri de radiaţii:

1. Electronii slab accelerați de o tensiune minimă V produc radiaţii de frînare, de energie mare dînd un spectru continuu.

2. Electronii accelerați la o tensiune critică V_{crt} produc radiaţii caracteristice ale materialului din care este făcută anoda. Aceste radiaţii, avînd lungime de undă bine determinată se folosesc în cazul analizei prin difracţia razelor X, precum şi la excitarea atomilor probei la analiza cu raze X prin fluorescenţă (Spectrul caracteristic).

Spectrul continuu (de frînare). Radiaţiile de frînare se obţin prin încetinirea mişcării electronilor accelerați, ce pătrund în straturile electronice superficiale ale atomilor anodului. Pierderea energiei electronilor accelerați făcîndu-se treptat, are loc o emisie de radiaţii X dintr-un spectru continuu.

Considerînd că energia unui electron se transformă integral, există relaţia:

$$eV = h\gamma \quad \text{unde} \quad \gamma = c/\lambda$$

e = sarcina electronului

V = diferenţa de potenţial

h = constanta lui Planok

ν = frecvenţa radiaţiei

λ = lungimea de undă

C = viteza luminii.

Explicitînd valoarea lungimii de undă λ se obţine

$$\lambda = \frac{h.C}{e.V}$$

şi înlocuind valorile constantelor h,C şi e se obţine:

$$\lambda = \frac{12,34}{V} \text{ în } \text{Å} \text{ , pentru V în KV}$$

Deoarece la majoritatea ciocnirilor, energia V.e a electronilor nu se transmite integral radiaţiei, la o singură ciocnire, ci treptat, în cantităţi mici, radiaţie generală nu va fi formată dintr-o singură lungime de undă λ , ci se va întinde pe un spectru continuu de lungimi de undă, numit şi spectru de frînare sau radiaţie moale. Acest spectru începe cu λ min. şi se opreşte la λ =4-5 Å, în funcţie de materialul ferestrelor.

Intensitatea totală, radiată depinde de Z, de potenţialul de accelerare V precum şi de curentul anodic i

$$I \sim Z.V^2.i$$

unde Z = numărul de ordine al elementului din care este făcut anodul.

i = intensitatea curentului anodic

V = tensiunea în K.V.

Pentru că I creşte cu Z şi cu V, se întrebuinţează ca materiale pentru anodele tuburilor roentgen, elemente cu numere de ordine mare şi cu puncte de topire ridicate precum şi o tensiune de accelerare mare 10-100 KV.

Puterea electrică a tubului roentgen este dată de relaţia: W=i.V. Deci, se poate scrie relaţia I~ Z.V.W.

Randamentul tubului, I/W pentru radiaţia de frînare este proporţional cu produsul Z.V şi de obicei atinge maximum 1%.

Spectrul caracteristic de raze X

Dacă diferenţa de potenţial depăşeşte o anumită valoare critică sau de excitaţie, valoare caracteristică pentru metalul din care este făcut anodul, peste spectrul continuu de emisie se suprapune spectrul caracteristic.

Acesta cuprinde cîteva linii de intensitate foarte ridicată, caracteristice pentru elementul chimic din focarul anodului.

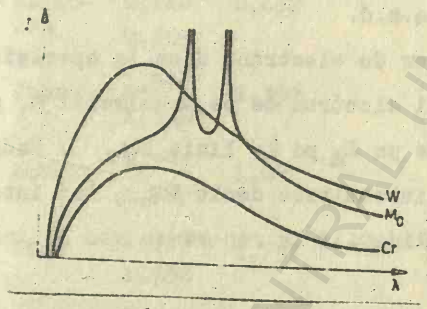


Figura 41 Spectre de emisie ale elementelor W, Mo, Cr la 35 KV; la Mo a apărut spectrul caracteristic

Teoria cuantică explică valoarea λ_{min} de la care începe emisia spectrului continuu cît şi apariţia spectrului caracteristic. Electronul de energie eV poate, în urma şocului cu materia din anodă, să dea naştere la un foton a cărei energie este cel mult egală cu aceea a electronului.

Dacă însă, electronul are energie mult mai mare, el pătrunde în anod, ciocneşte un electron din atomul din care este făcut anodul, îi transmite o energie suficientă care îl scoate

de pe orbita sa staţionară, şi, la revenirea electronului în starea sa iniţială, atomul emite un foton de raze X.

Revenirea atomului din starea excitată în starea normală se face printr-o serie de salturi succesive, ale electronilor săi de pe nivelele superioare pe nivelele inferioare. În acest mod sînt emise o serie de linii ale spectrului caracteristic de raze X.

Toate liniile emise la trecerea electronilor de pe nivelele superioare la anumite nivele inferioare, K, L, M, N... formează serii caracteristice de linii spectrale.

Tranziţiile pe nivelul fundamental K formează liniile seriei K care sînt cele mai dure. Radiaţia $K\alpha$ corespunde saltului de pe nivelul L pe nivelul K, linia $K\beta$ unei treceri M $\longrightarrow$ K, linia $K\gamma$ unui salt N $\longrightarrow$ K ş.a.m.d.

Existenţa subnivelelor de electroni duce la apariţia dubleţilor. Astfel trecerea unui electron de pe subnivelul L_1 pe nivelul K va fi linia $K\alpha_1$, de pe L_2 pe K, linia $K\alpha_2$. Radiaţia $K\beta$ este mult mai slabă ca intensitate decît $K\alpha$, iar intensitatea liniilor $K\gamma$, este neglijabilă în raport cu cea a liniilor $K\alpha$

Raportul intensităţilor liniilor $K\alpha_2 : K\alpha_1 : K\beta$ este 50: 100: 20.

In analiza structurală se lucrează numai cu seria K şi anume cu linia $K\alpha$

Radiaţia $K\beta$ poate fi diminuată cu ajutorul unui filtru. De ex. 0,001 cm Ni absorb. 40% din intensitatea liniei Cu $K\alpha$ şi 94% din intensitatea liniei Cu $K\beta$ O plăcuţă de 0,002 cu Ni absoarbe 50% Cu $K\alpha$ şi 99% Cu $K\beta$.

In tabela 19 sînt date lungimile de undă ale elementelor care, prin proprietăţile lor fizice sînt buni anozi şi a căror radiaţie K este în domeniul utilizării ei în analiza structurală. I asemenea sînt indicate şi filtrele de monocromatizare pentru anozi cei mai întrebuinţaţi.

Tabela nr.19

Anod	Lungime de undă (Å) K_{α_1} / K_{α_2}	K_β	Filtru pentru $\frac{I_{K\beta}}{I_{K\alpha}} = \frac{1}{600}$		% K absorb
Argint	0,564 0,559	0,497	Radium	0,534	
Molibden	0,714 0,709	0,632	Zirconium	0,688	96,3
Cupru	1,544 1,540	1,392	Nichel	1,487	97,9
Cobalt	1,793 1,789	1,621	Fier	1,743	98,9
Fier	1,940 1,936	1,737	Mangan	1,895	98,7
Crom	2,294 2,290	2,085	Vanadiu	2,268	99,0

După cum se observă, numărul de ordine Z al elementelor folosit ca filtru este mai mic cu o unitate decît numărul de ordine Z al anodului.

Dependenţa intensităţii radiaţiei caracteristice de condiţiile de lucru este dată de legea lui Wooten:

$$I_c = K(V^2 - V_c^2)i$$

în care:

V - tensiunea de lucru

i - intensitatea curentului anodic

V_e - tensiunea caracteristică de excitaţie

K - factor de proporţionalitate

8.4. Difracţia radiaţiei X printr-o reţea cristalină

Pentru a obţine un efect de difracţie printr-o reţea cristalină tridimensională trebuie ca efectul de difracţie a tuturor atomilor reţelei să se însumeze, adică undele difractate să se interfereze pozitiv. Dacă diferenţa de drum între undele difractate de doi atomi învecinaţi este numai cu puţin diferită de o lungime de undă întreagă, această diferenţă se amplifică, ajungînd după un număr oarecare de atomi la o completă întoarcere a fazei, deci la interferenţă negativă.

De aceea, difracţia radiaţiei X prin cristale nu este un fenomen continuu cum ar fi în mediile izotrope ci unul discontinuu, care se produce numai în anumite direcţii. Aceste direcţii sînt determinate de distanţele dintre atomi, adică de mărimea celulei elementare.

Stabilirea direcţiilor undelor difractate de un cristal permite determinarea dimensiunilor fundamentale ale reţelei respective (parametrii reticulari).

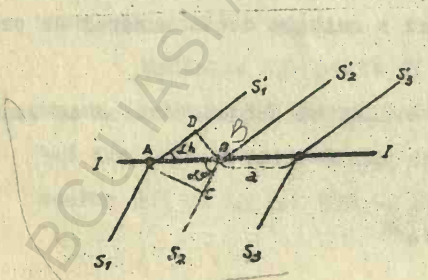


Fig.42 Difracţia radiaţiei X pe un şir reticular

8.4.1. Ecuaţiile lui Laue (1912)

Să considerăm un şir reticular cu nodurile A,B,C, etc. Fig. 42 şi cu tranzlaţia a. Asupra acestui şir reticular cadă un fascicol de raze X paralele, sub un unghi α_0, S_1, S_2, S_3 etc şi cu lungimea de undă λ

Aceste raze se vor difracta pe nodurile reţelei după un unghi α_h, în direcţiile S_1', S_2', S_3' etc. Căutăm să stabilim diferenţa de drum pentru două raze învecinate, după difracţie. Pentru aceasta, din nodurile reţelei A şi B ducem perpendicularele AC şi BD pe raza incidentă S_2 şi pe raza difractată S_1' şi observăm că difracţia de drum a celor două raze, de la frontul de undă AC pînă la frontul de undă BD, este egală cu AD-CB.

Interferenţa va fi pozitivă atunci cînd diferenţa de drum este egală cu un număr întreg de lungimi de undă,

$$\Delta = h\lambda = AD - CB$$

Insă $AD=AB\cos\alpha_h = a\cos\alpha_h$, iar

$$CB=AB\cos\alpha_0 = a\cos\alpha_0$$

Interferenţa va fi pozitivă atunci cînd

$$\Delta=AD-CB=a\cos\alpha_h-a\cos\alpha_0=a(\cos\alpha_h-\cos\alpha_0)=h\lambda$$

unde h este un număr întreg.

In cazul unei reţele tridimensionale, pentru maxime de intensitate a radiaţiei difractate, trebue să fie îndeplinite trei ecuaţii analoage după cele trei direcţii XX, YY şi ZZ

$$a(\cos\alpha_h-\cos\alpha_0)=h\lambda$$
$$b(\cos\beta_k-\cos\beta_0)=k\lambda$$
$$c(\cos\gamma_l-\cos\gamma_0)=l\lambda$$

Aceste ecuaţii sînt denumite ecuaţiile lui Laue.

Există două posibilităţi pentru a se obţine asemenea interferenţe de difracţie: sau să se trimită asupra cristalului un fascicol de raze X cu spectru continuu sub un anumit unghi de incidenţă (unghi fix), sau să se trimită asupra cristalului un fascicol de raze X cu o anumită lungime de undă şi să se varieze în mod continuu unghiul de incidenţă.

Laue a folosit primul procedeu, adică din spectrul continuu al fascicolului de raze X se găseşte o radiaţie cu o anumită lungime de undă λ, care să satisfacă ecuaţiile lui Laue.

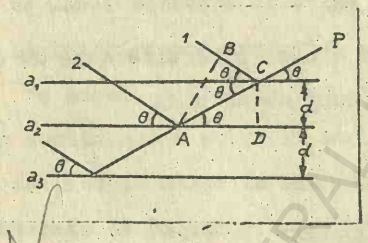


Fig.43 Difracţia radiaţiei X pe un şir de plane reticulare paralele

8.4.2. Conceptia lui Wulff-Bragg

In anul următor (1913) fizicianul englez W.I.Bragg formulează o teorie care consideră că razele X care pătrund într-o reţea cristalină, se reflectă pe diferitele sisteme de plane reticulare, iar razele reflectate pe planele reticulare echivalente, interferează pozitiv în funcţie de diferenţa de drum.

Evident că nu are loc o reflexie adevărată, deoarece fenomenul este de natură internă şi nu depinde de forma suprafeţei cristalului.

Interferenţa razelor reflectate are tot un caracter difractiv, însă explicaţia fenomenului este mult mai simplă decît în teoria lui Laue.

Să considerăm o serie de plane reticulare, paralele şi echidistante, a_1, a_2, a_3 pe care cade un fascicol paralel de raze X, cu lungimea de undă λ (monocromatic), după un unghi θ^0. Fig.43

Raza 1 cade pe planul reticular în punctul o şi se reflectă pe aceasta în direcţia P. Raza 2 cade pe planul reticular a_2 în punctul A şi se reflectă tot în direcţia P; în aceeaşi direcţie se vor reflecta şi razele 3,4,5 etc.

Toate acestea vor interfera. Rezultatul interferenţei depinde de diferenţa de drum a razelor difractate.

Interferenţa va fi pozitivă, razele se vor amplifica reciproc, în cazul diferenţelor de drum egale cu un număr întreg de lungimi de undă, adică atunci cînd $\Delta = n\lambda$, n fiind un număr întreg 1,2,3,...

Coborînd perpendiculara AB din A pe raza 1 şi perpendiculara CD din C pe planul reticular a_2, se vede că întîrzierea de drum este

$$\Delta = AC - BC$$

Din triunghiul ABC rezultă că:

$BC=AC \cos 2\theta$ aşa că $\Delta = AC - AC \cos 2\theta = AC(1-\cos 2\theta)$. (1)

Inlocuind în această relaţie pe 1 cu valoarea sa dată de ecuaţia $\sin^2\theta+\cos^2\theta=1$ şi pe $\cos 2\theta$ din relaţia $\cos^2\theta-\sin^2\theta=\cos 2\theta$, rezultă că:

$$\Delta = AC(1-\cos 2\theta) = AC(\sin^2\theta+\cos^2\theta-\cos^2\theta+\sin^2\theta) = 2AC \sin^2\theta \quad (2)$$

Din triunghiul dreptunghic ADC, rezultă că $CD=AC\sin\theta$ sau $AC=CD/\sin\theta=d/\sin\theta$ (3) deoarece $CD=d$.

Inlocuind în ec. (2) valoarea lui AC dată de ec.(3), obţinem

$$\Delta = 2 \frac{d}{\sin\theta} \cdot \sin^2\theta = 2d \sin\theta = n\lambda.$$

In această relaţie numită ecuaţia lui Bragg, n este un număr întreg "ordinul interferenţei".

Se vede că o reţea cristalină poate reflecta raze X, însă această reflexie se produce pentru anumite unghiuri de incidenţă, de unde numele de reflexie selectivă dat acestui fenomen.

Există încă o diferenţă faţă de reflexia optică. Pentru razele X, reflexia nu se produce decît într-un anumit domeniu unghiular, extrem de limitat, şi deoarece fasciculul de raze X are o divergenţă mult mai mare decît acest interval, numai o fracţiune foarte mică din energia incidentă este reflectată. Din contra, toate razele unui fascicol luminos este reflectat de o oglindă, care trimite o fracţiune importantă din energia incidentă.

Relaţia lui Bragg este ecuaţia de bază a radiocristalografiei. Ea arată cum, prin măsurători de unghiuri de difracţie se poate determina distanţa dintre planele reticulare dintr-un cristal, dacă se cunoaşte lungimea de undă a razelor X.

Dată fiind importanţa practică a acestei relaţii, este cazul să facem următoarele observaţii:

1. Pentru a avea o reflexie a unui fascicol de raze X de lungime de undă λ pe plane reticulare aflate la distanţa d unele de altele, trebuie să existe un unghi θ care să verifice condiţia impusă de relaţia lui Bragg, deci $\sin\theta < 1$, adică $\lambda < 2d$. Însă dacă $\lambda/2d$ este foarte mic, unghiurile de difracţie vor fi de asemenea foarte mici şi fasciculele vor fi deficil de observat. Din fericire, lungimile de undă a razelor X sînt de acelaşi ordin de mărime cu distanţele importante din cristalele naturale, adică toate sînt distanţe interatomice asupra cărora experienţele lui Laue au reuşit uşor, şi din această cauză difracţia cu raze X a căpătat im-

portanţa pe care o are astăzi.

2. Există asupra unei serii de plane reticulare (hkl), atîtea unghiuri de reflexie posibile cîte numere întregi corespunzătoare relaţiei $n\lambda < 2d$, sînt.

La o anumită valoare a lui n corespunde o reflexie de ordinul n. Putem considera această reflexie de ordinul n ca o reflexie de primul ordin pe planele paralele la planul (hkl) şi depărtate cu $\frac{d}{n}$. După definiţia indicilor Miller, indicii acestor plane sînt (nh, nk, nl). Într-o astfel de serie de plane, numai un singur plan, din n plane este ocupat de nodurile reţelei cristaline.

Generalizînd astfel notaţia planelor reticulare, se poate simplifica relaţia lui Bragg din moment ce putem face să corespundă la un plan de indici daţi, un singur unghi de reflexie θ, astfel încît

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

3. Demonstraţia relaţiei lui Bragg ar fi încă valabilă dacă atomii ar fi aranjaţi în mod neregulat în fiecare plan reticular. Nu s-a ţinut cont de aranjarea lor în reţeaua cristalină. Pe de altă parte s-a considerat că lungimea drumului parcurs de razele X este aceeaşi pentru toate punctele unui plan.

Ori, undele difuzate ar fi încă în fază dacă ar exista diferenţele λ, 2λ etc... între traseele corespunzătoare unor atomi diferiţi. Aceste observaţii indică posibilitatea existenţei altor raze difractate decît acelea care corespund relaţiei lui Bragg aplicată la planele reticulare luate în considerare.

In adevăr, atomii unei reţele cristaline pot fi grupaţi într-o serie infinită de plane reticulare. La fiecare familie, relaţia lui Bragg face să corespundă o serie de unghiuri de reflexie

selective, dacă cel puţin distanţa dintre ele satisface relaţia $2d > \lambda$. Referindu-ne la rolul particular al unui plan reticular dat, s-a ajuns la o relaţie de importanţă fundamentală care a pus în evidenţă mecanismul producerii interferenţei razelor X, însă pentru a găsi ansamblul de figuri posibile de difracţie a unei reţele, trebue întrebuinţată o metodă mai generală, însă mult mai abstractă. Aceasta face obiectul paragrafului următor.

4. Pentru o reţea tridimensională, cum este un cristal, la un fascicol de raze X poate să nu corespundă nici o figură de difracţie. Pentru ca să aibă loc o reflexie pe un plan dat, radiaţia incidentă trebuie să se afle pe un con de revoluţie cu axa normală la plan şi jumătatea unghiului de la vîrf să fie complimentul unuia din unghiurile θ care verifică relaţia lui Bragg. La fiecare familie de plane, corespunde o serie de astfel de conuri. Acest fapt diferenţiază reţelele spaţiale de reţelele liniare sau plane. In optică, de ex., o reţea cu linii trasate paralele, dă o figură de difracţie pentru un fascicol incident oarecare.

Pentru a obţine diagrama de difracţie a unui cristal, se folosesc metodele următoare: sau fascicolul incident este policromatic, în care caz se va găsi o lungime de undă pentru care relaţia lui Bragg pentru un plan reticular oarecare va fi satisfăcută, sau, fascicolul de raze X este monocromatic, în care caz cristalul sau cristalele trebuiesc rotite pentru ca diferitele plane să fie aduse succesiv şi să facă unghiuri convenabile de reflecsie, selective cu fascicolul de raze X, incident.

Acesta este principiul principalelor metode experimentale folosite acum în practică.

5. In toate calculele se foloseşte curent relaţia lui Bragg. $n\lambda = 2d \sin\theta$. Experimental se obţine unghiul θ şi se calculează d. Este comod ca pentru o lungime de undă dată, să se stabilească tabele de corespondenţe numerice între θ şi d. Deoarece, numărul de lungimi de undă folosite este limitat, este suficient ca tabelele să fie calculate pentru următoarele lungimi de undă: MoK_α, CuK_α, NiK_α, CoK_α, FeK_α, CrK_α, AgK_α (Parrish W şi Irwin B.W; International Tables vol.2).

Precizia lor este suficientă pentru a renunţa la calculul cu logaritmi, folosirea lor făcînd mult mai rapidă descifrarea filmelor.

8.4.3. Intensitatea radiaţiei difractate

Factorul de structură

In ecuaţiile lui Laue, la o reflexie hkl, diferenţa de fază între raze dispersate de două puncte (A şi B) situate pe axa $X\bar{X}$ la distanţa a, este egală cu h . (Diferenţa de drum este $h\lambda$). In mod analog pe axele $Y\bar{Y}$, $Z\bar{Z}$, diferenţele de fază între două puncte situate la distanţa b, respectiv c sînt egale cu k, respectiv l (diferenţele de drum sînt $k\lambda$, respectiv $l\lambda$).

La o reţea centrată intern, în afara poziţiilor 000 (colţurile celulei elementare) sînt ocupate şi poziţiile $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$. Prin urmare, între undele dispersate de către un nod dintr-un colţ şi de către atomul din centrul cubului va apare o diferenţă de fază de $(h+k+l)/2$.

Să considerăm cazul general al unei reţele cu cele două noduri 000 şi x y z (x,y,z indicînduose în fracţiuni din a,b,c). Prin analogie cu cele arătate mai sus, se obţine diferenţa de fază $\varphi = hx+ky+lz$, la dispersarea undelor. Unghiul de defazaj corespun-

zător este $2\pi\varphi$. Presupunem deocamdată că amplitudinile undelor dispersate de cele două puncte sînt identice şi egale cu 1. Unda rezultată se obţine prin adunarea vectorială a celor două amplitudini, ţinînd cont de unghiul de defazaj.

Adunarea se efectuează în felul următor: se adună 1 pentru prima undă cu vectorul de oscilaţie a undei a doua, care are componentele $1.\cos 2\pi\varphi$ şi $1.i \sin 2\pi\varphi$

Se obţine pentru amplitudinea rezultantă, relaţia:

$$F = 1 + 1(\cos 2\pi\varphi + i \sin 2\pi\varphi)$$

Însă, conform relaţiei lui Euler, $\cos 2\pi\varphi + i \sin 2\pi\varphi = e^{2\pi i\varphi}$

şi deci $F = 1 + e^{2\pi i\varphi}$ sau încă

$$F = 1 + e^{2\pi i(hx + ky + lz)}$$

Considerînd cazul general al unei celule elementare cu N poziţii de noduri, avînd coordonatele x_r, y_r, z_r (r poate lua valori de la r=1 pînă la r=N), amplitudinea rezultantă va fi:

$$F_{hkl} = \sum_{r=1}^{N} e^{-2\pi i(hx_r + ky_r + lz_r)}$$

F_{hkl} este denumit factor de structură pentru reflexia pe planul de indici (hkl), iar (F_{hkl}) amplitudine structurală. Intensitatea radiaţiei difractate este proporţională cu $[F_{hkl}]^2$. F_{hkl} depinde de originea aleasă pentru celula elementară a reţelei, deoarece conţine coordonatele $x_r y_r z_r$.

Factorul atomic de formă

Simplificat, s-a admis că diferitele noduri ale celulei elementare dispersează în acelaşi fel, cu amplitudinea 1, deci sînt

alcătuite din atomi de acelaşi fel. Dacă reţeaua este alcătuită din specii diferite de atomi, va trebui să ţinem seama de amplitudini de dispersie diferite. Notăm cu f_r raportul dintre amplitudinea undei dispersate de un atom în poziţia r şi amplitudinea unei unde dispersate de către un electron individual, în care caz expresia pentru factorul de structură devine:

$$F_{hkl} = \sum_{r=1}^{N} f_r \cdot e^{-2\pi i(hx_r+ky_r+lz_r)} \qquad (1)$$

$$F_{hkl} = \sum_{r=1}^{N} f_r \cos 2\pi(hx_r+ky_r+lz_r) - i\sum_{r=1}^{N} f_r \sin 2\pi(hx_r+ky_r+lz_r) \qquad (2)$$

In această expresie, f_r este factorul atomic de formă.

Factorii f_r sînt proporţionali cu numărul electronilor atomilor dispersaţi (deci la atomii neutri, cu numărul de ordine Z) şi scad cu creşterea raportului $\sin\theta/\lambda$

Prin urmare, atomii uşori, de la începutul sistemului periodic posedă o capacitate de dispersie redusă, de ex. la hidrogen, este practic imposibil să se determine poziţiile exacte ale atomilor în reţea. Apar dificultăţi şi în cazul ionilor cu acelaşi număr de electroni, ca de ex. Mg^{2+} şi Al^{3+} în compusul $MgAl_2O_4$ (10 electroni). Temperatura influenţează valorile factorilor atomici de formă din cauză că diferitele plane reticulare nu mai sînt perfect netede şi din această cauză scad intensităţile radiaţiei difractate.

Exemplul de calcul al factorului de structură

Pentru calculul intensităţilor pe baza factorului de structură să considerăm cazul simplu dar foarte important al reţelei

cubice, cub centrat pe feţe.

In această reţea, vîrfurile cuburilor şi mijlocul fiecărei feţe sînt ocupate de atomi identici.

Paralelipipedul elementar, cubic, cuprinde patru atomi ale căror coordonate sînt următoarele:

$$000;\ \tfrac{1}{2}\ \tfrac{1}{2}0;\ \tfrac{1}{2}\ 0\ \tfrac{1}{2};\ 0\ \tfrac{1}{2}\ \tfrac{1}{2}$$

Aplicînd formula factorului de structură scrisă în forma:

$$F_{hkl}=\sum_{r} f_r \cos 2\pi(hx_r+ky_r+lz_r)-i\sum_{r} f_r \sin 2\pi(h x_r+ky_r+lz_r)$$

$$F_{hkl}=f\left[\cos(o)+\cos 2\pi(\tfrac{h+k}{2})+\cos 2\pi(\tfrac{k+l}{2})+\cos 2\pi(\tfrac{l+h}{2})\right]-if\left[\sin(o)+\sin 2\pi(\tfrac{h+k}{2})+\sin 2\pi(\tfrac{k+l}{2})+\sin 2\pi(\tfrac{l+h}{2})\right]$$

Termenii în sinus toţi sînt nuli oricare ar fi valorile numerilor întregi h,k,l. Termenii în cosinus depind de paritatea indicilor: dacă h,k,l sînt toţi pari sau toţi impari, sumele a doi indici sînt totdeauna pare, fiecare cosinus este egal cu 1 şi $F_{hkl}=4f$.

Cînd hkl sînt indici micşti (pari şi impari), doi termeni au valoarea +1 şi ceilalţi doi -1, deci $F_{hkl}=0$.

Să considerăm cazul particular al reflexiilor de ordinul h pe planul (100), adică de indici (h00).

Reflexiile de ordin impar dispar, adică între două plane reticulare se intercalează la mijloc un plan care conţine acelaşi număr de atomi.

Să considerăm planele (111). Atomii de la bază se află situaţi pe planele reticulare a unei reţele simple care conţine de patru ori mai mulţi atomi decît planele care corespund unui cub simplu. Nici o reflexie nu este suprimată şi amplitudinea difractată trebuie să fie de patru ori mai mare decît în cazul cubului simplu. Este ceea ce dă regula generală $F_{111}=4f$.

(obs. In cristalografie se consideră întotdeauna 0 ca un număr par).

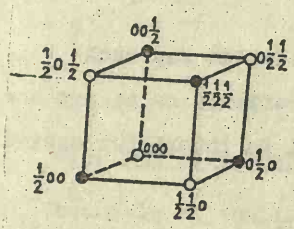


Fig.44 Coordonatele nodurilor învecinate în celula elementară cub centrat pe feţe

Formule de intensitate

Intensitatea unui fascicul de radiaţii dispersate depinde, în afară de caracteristicile reţelei cristaline şi de alţi factori de natură geometrică şi fizică.

Intensitatea liniilor spectrale în cazul difracţiei pe o probă sub forma de pulbere este dată de relaţia:

$$I_{hkl} \simeq A.p. \frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta.\cos\theta} \cdot F^2_{hkl}$$

I_{hkl} - este intensitatea reflexiei pe planul reticular hkl

θ - unghiul θ al lui Bragg

A - factor de absorbţie, care depinde de λ, θ, masa moleculară a probei etc.

p - factor de frecvenţă a planelor reticulare

Prin factor de frecvenţă se înţelege frecvenţa cristalografică a planului difractant hkl în probă.

Expresia: $1+\cos^2 2\theta/2$ se numeşte factor de polarizare. Acesta derivă din faptul că împrăştierea razelor X de către atomul izolat este determinată de interacţiunea radiaţiei incidente cu electronii atomului dispersat. Fascicolul de raze X incident, este monocromatic şi nepolarizat. Electronii nu pot oscila decît perpendicular pe direcţia radiaţiei, însă un electron dat nu dispersează pe direcţia oscilaţiilor. Deci, componenta vectorului de oscilaţii în planul razei incidente şi difractate devine cu atît mai mică cu cît 2θ se apropie de 90^0.

Un alt factor numit factorul Lorentz dat de raportul $1/\sin\theta.\cos\theta$ este condiţionat de faptul că reflexia nu se produce cu precizie absolută la unghiul Bragg θ, ci în interiorul unui domeniu unghiular foarte mic.

Factorul geometric este dat de expresia:

$$\cos\theta/\sin 2\theta$$

şi expresia sa a fost dedusă din considerente pur geometrice.

Cei trei factori, enunţaţi mai sus, duc la relaţia

$$\frac{1+\cos^2 2\theta}{2} \cdot \frac{1}{\sin\theta\cos\theta} \cdot \frac{\cos\theta}{\sin 2\theta} = \frac{1+\cos^2 2\theta}{4\sin^2\theta\cos\theta}$$

Un alt factor care intervine în cazul radiaţiei difractate la unghiuri mari este factorul de temperatură. Intr-un cristal, atomii sînt agitaţi prin vibraţii a căror amplitudine creşte cu temperatura. Ei nu ocupă locurile care le sînt atribuite în cristalul ideal, ci oscilează în jurul nodurilor reţelei cristaline ideale. Unul din efectele acestei diferenţe între cristalul real

şi cristalul ideal este diminuarea intensităţilor reflexiilor selective.

Din această cauză a fost necesar să se introducă un factor de temperatură sau factor Debye, notat cu D a cărui valoare descreşte cu temperatura şă cu $\sin\theta/\lambda$.(Giunier A).

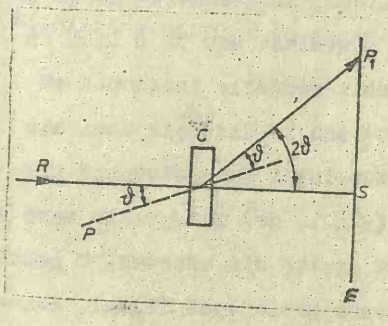


Fig.45 Principiul metodei Laue
R - radiaţia incidentă. C - cristal
S - pată centrală. F - Film roentgen P - direcţia unui plan P_1-pată de interferenţă

8.5. Metodele roentgenografice

Metodele de analiză roentgenografică a cristalelor, se clasifică după natura radiaţiei folosite, în metode cu radiaţii policromatice şi în metode cu radiaţie monocromatică.

După caracterul probelor propuse analizei, metodele roentgenografice se împart în două grupe, metode cu monocristal şi metode cu pulberi cristaline.

Metodele cu monocristal se clasifică la rîndul lor în metode cu cristal staţionar şi în metode cu cristal mobil. Metodele cu cristal mobil pot fi împărţite în două subgrupe, cu film staţionar şi cu film mobil, mişcarea lui fiind corelată cu cea a cristalului.

Metode cu monocristal

8.5.1. Metoda Laue

In prima sa experienţă, Laue a proectat pe un monocristal

imobil un fascicol de raze X, fără să ştie că, folosea un fascicol de raze X, policromatic, deoarece, în acel timp (1912) nu există nici un mijloc de a măsura lungimea de undă a razelor X.

Această metodă este cunoscută astăzi sub numele de "Metoda Laue".

Un fascicol policromatic de raze X (spectrul continuu) produs de un tub Roentgen cu anod de wolfram, alimentat cu 20 mA şi 65 KV este trimis pe un cristal bine dezvoltat sau pe o lamă de cristal bine orientată, în aşa fel încît radiaţia incidentă să cadă perpendicular pe o faţă cunoscută sau în direcţia unei axe de simetrie cunoscute. In spatele cristalului la o distanţă precis măsurată se aşează un film plan (9 x 12 cm) fotografic care va fi impresionat de radiaţia difractată ieşită din cristal. O pastilă de plumb aflată pe hîrtia neagră care protejează filmul, absoarbe fascicolul direct (fig.45).

Intr-un alt montaj, denumit metoda Laue în retur, filmul este traversat de colimator şi primeşte razele X difractate în retur de pe suprafaţa probei.

Această metodă permite folosirea de probe maxime, fiind folosită în special în metalurgie.

Difracţia radiaţiei se produce datorită faptului că în fasciculul de raze X incident, există un şir continuu de lungimi de undă λ, astfel încît pentru anumite unghiuri de incidenţă, θ, şi pentru o familie de valori d_{hkl} caracteristice, se va găsi întotdeauna o anumită lungime de undă λ, care să satisfacă emoţia lui Bragg, $n\lambda = 2d \sin \theta$.

In jurul petei centrale dată de fascicolul direct, apar o serie de pete de diferite mărimi (intensităţi) situate la distanţe

unghiulare de 2θ faţă de raza incidentă. Cu cît gama de lungimi de undă folosită este mai largă, cu atît mai multe plane reticulare vor reflecta şi cu atît numărul petelor de interferenţă va fi mai mare.

Intensitatea petelor de difracţie depinde de densitatea reticulară a şirului de plane reflectante.

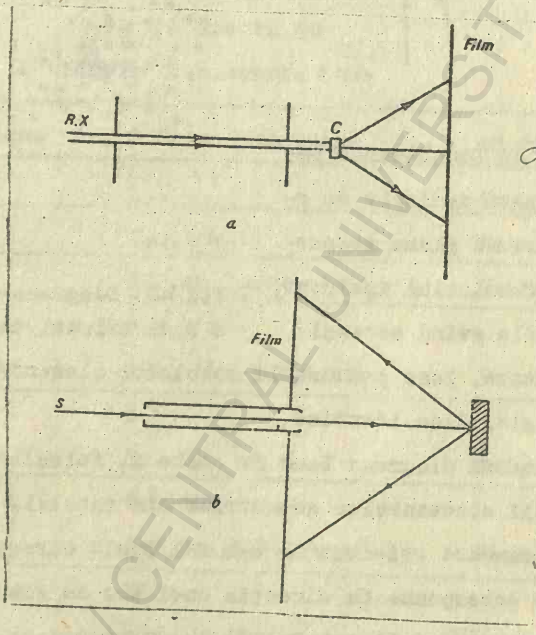


Fig.46 a. Schema montajului Laue prin transmisie
b. Schema montajului Laue în retur

Diagramele Lauc prezintă următoarele caractere esenţiale:

1. Fiecare pată corespunde la un plan reticular a cărui direcţie este dată de direcţia razei difractate. Normala la planul reflantant ON este bisectoarea exterioară a razelor incidente şi reflectate OS_0 şi OP.

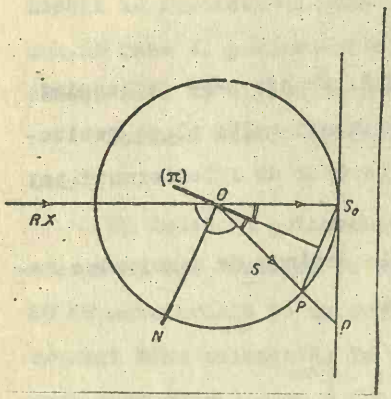


Fig.47 Principiul formării unei pete pe o Lauegramă

Fig.48 Diagrama Laue a unui cristal de NaCl

2. Dat fiind că localizarea petelor este determinată exclusiv de orientarea familiilor de plane respective în raport cu fasciculul incident, rezultă că cristalele avînd aceeaşi structură şi orientare, însă parametrii celulelor elementare diferiţi, vor da imagini Laue identice.

Din această cauză diagrama Laue nu poate fi folosită pentru determinarea mărimii constantelor geometrice ale reţelei.

Dacă cristalul este orientat în aşa fel încît direcţia fasciculului incident corespunde cu direcţia unei axe de simetrie a cristalului, simetria aşezării petelor de interferenţă în lauegramă reflectă exact simetria aşezării planelor reflectante în cristal, în raport cu axa aleasă.

Diagramele Laue nu permit deosebirea claselor de simetrie centrate de cele necentrate, fenomenul fiind el însuşi centrosimetric. Reflexele pe un plan oarecare (hkl) nu se deosebesc de reflexele pe planul opus $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$, deoarece se produc de fapt pe acelaşi

şir de plane reticulare paralele.

Dacă sînt orientate monocristale aparţinînd diferitelor sisteme cristaline, cu axa de cea mai înaltă simetrie paralelă cu fasciculul incident, se obţin lauegramele care vor prezenta elementele de simetrie caracteristice celor 11 clase se simetrie centrate. In tab.nr.20 sînt date cele 11 clase de simetrie Laue.

Tabela 20

Clasele de simetrie Laue

Clasa Laue	Grupe punctuale	Sistem cristalografic
I	1,I	Triclinic
2/m	2,m,2/m	Monoclinic
mmm	222,mm2,mmm	Rombic
4/m	4,$\bar{4}$,4/m	
4/mmm	$\bar{4}$2m, 4mm,422,4/mmm	Tetragonal
$\bar{3}$	3,$\bar{3}$	
$\bar{3}$m	3m, 32, $\bar{3}$m	Trigonal
6/m	6,$\bar{6}$,6/m	
6/mmm	6m2,6mm,622,6/mmm	Hexagonal
m3	23,m3	
m3m	$\bar{4}$3m,432,m3m	Cubic

Fiecare clasă Laue cuprinde mai multe grupe punctuale de simetrie.

Determinarea univocă a clasei de simetrie punctuală pe baza lauegramei se face mai departe prin dotarea cu indici a petelor de interferenţă, stabilindu-se prezenţa sau absenţa anumitor reflexii, asociat cu studiul unor proprietăţi fizice ca piro şi piezoelectricitatea, forma exterioară, figuri de percuţie etc.

3. Determinarea lungimilor de undă corespunzătoare diferitelor pete, din imagine, ar permite calculul valorilor d_{hkl} caracteristice monocristalului. Determinarea şi calculul sînt deosebit de complicate şi face impracticabilă metoda pentru acest scop.

4. Dat fiind că la intensitatea unui spot Laue pot contribui atît λ cît şi $\lambda/2$, $\lambda/3$... datorită reflexiilor de ordin superior, extragerea informaţiei privitoare la mărimile $\left[F_{hkl}\right]^2$, caracteristice cristalului, din măsurători directe de intensitate nu este posibilă.

5. Aşa cum s-a arătat, distribuţia spaturilor în imagine este exclusiv determinată de distribuţia spaţială a normalelor la familiile de plane cristaline. Invers, pornind de la spoturile imaginii Laue, cu ajutorul proiecţiei stereografice, prin simple construcţii geometrice se pot determina relaţiile unghiulare ale normalelor (Guinier A).

In concluzie diagrama Laue nu poate servi la determinarea dimensiunilor celulei elementare. Poate fi întreb. la găsirea elementelor de simetrie a cristalului, cu excepţia centrului de simetrie.

Cea mai importantă aplicaţie a metodei Laue este găsirea axelor monocristalelor cu formă exterioară nedeterminată de ex. orientarea unui bloc de cuarţ după axa L_6^3 pentru a putea tăia lame piezoelectrice.

8.5.2. Metoda cristalului rotit

O interpretare a diagramelor Laue pentru determinarea valorilor d/n din ecuaţia lui Bragg, $n\lambda = 2d \sin \theta$ nu se poate face din cauză că nu se pot cunoaşte valorile lungimilor de undă λ, pentru

diferite feţe de interferenţă.

In metoda cristalului rotit Fig.49 un monocristal este plasat în centrul unei camere cilindrice, pe care se dispune un film fotografic. Cristalul poate fi rotit în jurul unei axe, care coincide cu axa camerei.

Cristalul este lovit de un fascicol de raze X monocromatic trimis printr-un orificiu din mantaua cilindrică a camerei, perpendicular pe axa de rotaţie a camerei. Camera este prevăzută şi cu un orificiu de ieşire a fasciculului de raze X.

Dacă cristalul rămîne imobil, nu vor exista pete care să corespundă fasciculelor reflectate, deoarece nu există nici o raţiune ca relaţia lui Bragg să fie satisfăcută pentru una sau mai multe familii de plane. Dacă însă cristalul este rotit cu o mişcare de rotaţie uniformă în jurul axei camerei rotaţia făcîndu-se întotdeauna în acelaşi sens, sau o mişcare alternativă între două poziţii extreme, de fiecare dată o familie de plane reticulare se plasează într-o poziţie în aşa fel încît unghiul θ pe care îl face cu fasciculul incident de lungime de unde λ satisface relaţia lui Bragg. Se produce o reflexie care dă naştere la o pată pe film.

Fie un şir reticular XX' la care intervalul dintre nodurile AB este a. Fascicolul de raze X cade perpendicular pe acest şir reticular.

Razele difractate sînt generatoarele unor conuri de revoluţie, care au ca axă, axa de rotaţie XX'.

Aceste conuri, taie camera cilindrică după nişte cercuri, din care primul corespunde la unghiul $\varphi_0=0$, pentru n=0, fiind numit cerc ecuatorial.

Fie R raza camerei, h distanţa la primul cerc (n=1) deasupra cercului ecuatorial.

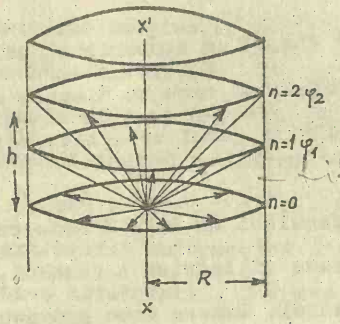


Fig.49 Principiul metodei cristalului rotit

Ecuaţiile:

$$a \sin \varphi_1 = \lambda \quad \text{şi}$$

$$R \operatorname{tg} \varphi_1 = h$$

permit, cunoscînd R şi λ şi măsurînd h pe film, să se calculeze parametrul „a" a celulei elementare.

Rotind cristalul după direcţia celorlalte axe cristalografice se pot determina în mod analog ceilalţi parametri fundamentali, b şi c. In cazul sistemului cubic este suficientă o singură expunere. Precizia determinării depinde de precizia cu care se măsoară pe film distanţa h. Se măsoară distanţa dintre două pete situate deasupra şi dedesuptul planului ecuatorial, rezultatul obţinut se împarte la doi. Precizia măsurătorii este cu atît mai mare cu cît petele sînt mai fine. Ori, petele fiind rezultatul reflexiei fasciculului de raze X prin toată masa cristalului, sînt cu atît mai mici cu cît cristalul este mai mic.

Deci, cu ajutorul acestei metode se pot determina dimensiunile celulei elementare, oricare ar fi sistemul cristalografic.

8.5.3. Metoda Weissenberg

Metoda Weissenberg reprezintă o dezvoltare a metodei cristalului rotit. Principiul metodei este următorul: se cuplează sincron rotaţia cristalului studiat cu o deplasare liniară a filmului, astfel încît axa filmului cilindric coincide şi cu axa de rotaţie a cristalului şi cu direcţia de translaţie (Fig.50).

In felul acesta, petele de interferenţă, care la metoda cristalului rotit se situează pe o singură linie de strat, vor fi distribuite în planul filmului.

In felul acesta este uşor să se stabilească indicii petelor de interferenţă şi simetria completă a cristalului.

Un spectru Weissenberg prezintă în locul petei centrale a filmului de la metoda cristalului rotit, o linie mediană care reprezintă dreapta de intersecţie dintre cilindrul filmului şi planul format de raza primară şi axa de rotaţie.

Toate reflexele cu acelaşi unghi θ din ecuaţia lui Bragg, se situează pe aceeaşi dreaptă paralelă cu linia mediană.

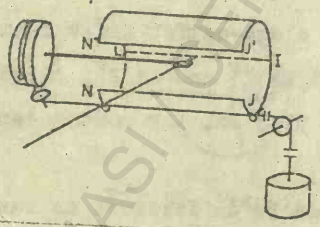


Fig.50 Prăncipiul metodei Weissenberg, NN'yy' - film cilindric - L.I. linia mediană

Metoda pulberilor

8.5.4. Metoda Debye-Scherrer

Dificultăţile pe care le prezintă metodele cu monocristal au fost înlăturate de către Debye P şi Scherrer P (1916) şi de

către Hull Y.(1917), printr-o metodă de cercetare, bazată tot pe concepţia lui Bragg, dar care, în loc de monocristale relativ mari şi orientate, se folosesc agregate sau pulberi fine de cristal.

In proba sub forma de pulbere (de dimensiuni 10-20 μm) există o infinitate de fragmente de cristale orientate în toate poziţiile posibile din spaţiu, astfel încît diversele familii de plane reticulare paralele, din microcristale, vor prezenta toate poziţiile posibile faţă de o radiaţie X incidentă de o anumită lungime de undă, bine precizată. Intr-o serie de granule cristaline există o anumită familie de plane (hkl) care să satisfacă relaţia lui Bragg $n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$.

Preparatul sub forma de baghetă (confecţionat cu ajutorul unui liant amorf, colodiu sau pastă de silicon) se fixează în centrul unei camere cilindrice şi se centrează perfect pe direcţia axei acesteia.

Pe pereţii interiori ai camerei se aşează un film fotografic perforat la mijloc şi la capete, pentru pătrunderea şi ieşirea fascicolului de raze X.

Diametrul interior al camerei se alege astfel încît 1 mm din circonferinţa filmului să corespundă la 1^0 sau la 2^0, adică pentru primul caz camere cu diametru de 57,3 mm, iar pentru cazul al doilea, cu diametrul de 114,6 mm.

Proba perfect centrată este expusă la un fascicol de raze X monocromatic îndreptat printr-un colimator, perpendicular pe axa probei.

Suportul axial pe care este fixată proba este antronat de un motor electric sincron cu 2 ture pe minut. Durata de expunere variază de la 1 la 10 ore în funcţie de calitatea filmului şi de

gradul de absorbţie a probei. Gradul de absorbţie este cu atît mai mare cu cît masa moleculară a substanţei studiate este mai mare.

Diagramele Debye-Scherrer

Din infinitatea de granule cristaline cu toate orientările posibile, fascicolul monocromatic de raze X va întîlni o serie de cristale în care o anumită familie de plane reticulare (hkl) cu echidistanţa d_{hkl} va face unghiul θ cu direcţia razei X incidente. Toate aceste plane reticulare sînt situate în spaţiu pe o suprafaţă conică de deschidere 2θ, pe cînd radiaţia difractată în această poziţie a planelor se aşează pe o suprafaţă conică cu deschiderea 4θ, avînd ca axă, direcţia primară a radiaţiei X. Cu baza sa, conul de raze diffactate, intersectează pelicula fotografică după un cerc concentric în jurul punctului de incidenţă.

Pentru fiecare familie de plane reticulare rezultă asemenea conuri de reflexie care intersectează pelicula sub forma de cercuri, atîta timp cît diametrul acestora nu depăşeşte lăţimea filmului, şi sub forma de arce de cerc simetrice, de-o parte şi de alta a punctului dă incidenţă, după ce o depăşeşte.

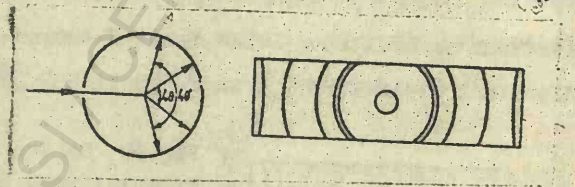


Fig.51 Principiul metodei Debye-Scherrer

Pentru unghiul $2\theta = 90^0$, intersecţia se aseamănă cu un con cu raza infinit de mare şi capătă forma de două linii drepte, paralele, simetrice de-o parte şi de alta faţă de mijlocul peliculei. Pentru unghiuri mai mari de 90^0, apar din nou arce de cerc,

dar întoarse divergent față de mijlocul peliculei.

Densitatea planelor reticulare, numărul de ordine al elementelor din nodurile rețelei și poziția planelor în rețea, dau reflexelor intensități diferite. Numărul, poziția și intensitatea liniilor dau caractere proprii diagramei fiecărei substanțe, uneori în așa măsură încît, substanța poate fi recunoscută prin compararea cu datele din literatură (ASTM).

Determinarea precisă se face însă prin măsurarea distanței dintre curbele simetrice și rezolvarea ecuației lui Bragg

$n\lambda = 2d \sin \theta$ în care

Citirea debyegramelor. Filmul poate fi așezat în casetă în mai multe feluri. In funcție de modul de așezare a filmului în camera Debye, din distanța S măsurată între două linii simetrice și de aceeași intensitate se calculează unghiul θ după cum urmează:

1. Montajul Debye Scherrer: capetele filmului se găsesc lîngă colimatorul de intrare a radiației în cameră. Orificiul central al filmului se află în dreptul ecranului fluorescent de ieșire a radiației.

Dacă diametrul camerei este D=114,6 mm. S=4 θ și deci $\theta = S/4^{o}$. Dacă diametrul camerei D=57,3 mm S=2 θ și $\theta = S/2^{o}$.

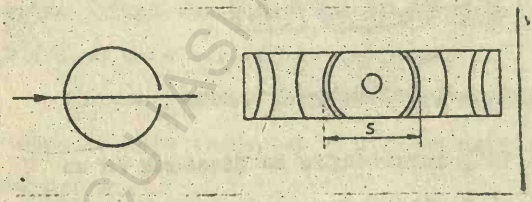


Fig.52 Schema montajului filmului după Debye-Scherrer și filmul obținut

2. Montaj Van Arkel. Acest montaj este avantajos la citirea reflexelor la unghiuri θ mari.

Colimatorul de intrare a radiaţiei trece prin orificiul central al filmului; capetele filmului se află în dreptul ecranului fluorescent de ieşire a radiaţiei.

Dacă D=114,6 mm $\quad 4\theta = 2\pi - S$ şi $\theta = \pi/2 - S/4$

Dacă D=57,3 mm $\quad 2\theta = \pi - S$ şi $\theta = \pi/2 - S/2$

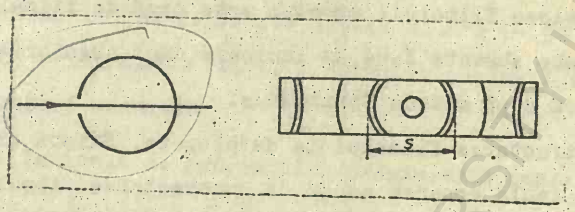


Fig.53 Schema montajului filmului după Van Arkel şi aspectul filmului obţinut

3. Montajul Straumanis. Prin metoda de aranjare a filmului după Straumanis, numită şi metoda de aranjare asimetrică, se evită erorile provenite din diferenţa între diametrul filmului, contracţia filmului datorită umidităţii aerului, contracţia filmului în timpul procesului de developare. Filmul este prevăzut cu două orificii. Capetele lui stau la 90^0, între colimatorul de intrare a radiaţiei şi ecranul fluorescent.

Deoarece distanţa dintre centrele celor două orificii corespunde unui unghi de 180^0, atunci

$$\theta = S\,\frac{180}{P}$$

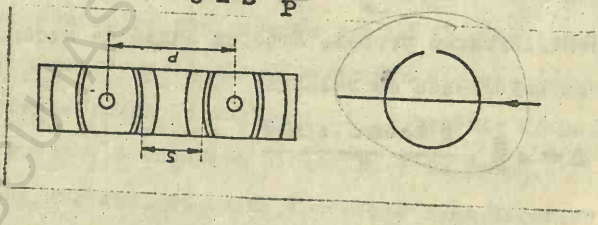


Fig.54 Schema montajului după Straumanis şi aspectul filmului obţinut

Erorile metodei.

Metoda Debye-Scherrer este afectată de cîteva erori, care pot fi corectate:

1. grosimea filmului: eroarea este mică la filmele obişnuite şi este absentă dacă se lucrează după aranjarea filmului în camerá după metoda Straumanis.

2. Contractarea filmului la developare. Există trei metode pentru a anula eroarea adusă de contractarea filmului la developare:

- marcarea filmului prin două găuri produse de două vîrfuri ascuţite care este prevăzută camera. Distanţa dintre cele două marcaje este precis cunoscută şi se pot face corecţii faţă de această distanţă.

- imprimarea unei scări milimetrice (gradate în 0,1 mm) pe film înainte de iradiere şi developare. Metoda este dificilă datorită necesităţii de a marca filmul în prealabil.

- amestecarea substanţei necunoscute cu o substanţă standard, de ex. cu 10% NaCl; a căror linii sînt precis cunoscute. Metoda prezintă avantajul că elimină atît erorile datorită contractării filmului cît şi acelea datorită excentricităţii probei.

3. Excentricitatea probei. Eroarea adusă de excentricitatea probei se calculează cu relaţia:

$$\Delta\theta = \frac{s}{2} \cdot \frac{2\varepsilon \cos\alpha \cdot \sin 2\theta}{R}$$

în care:

ε = excentricitatea probei în locul iradiat

α = unghiul probei aciculare faţă de axa de rotaţie

R = raza camerei Debye.

4. Grosimea probei. Diametrul camerei este afectat de grosimea baghetei pe care este pusă proba.

Corecţia pentru grosimea probei se face cu relaţia $\frac{1}{2}r(1\pm\cos\theta)$, r se calculează măsurînd cu un micrometru diametrul baghetei.

Semnul (+) se foloseşte atunci cînd $2\theta<90^0$, iar semnul (-) în cazul cînd $2\theta>90^0$. Valoarea obţinută se scade din distanţa S măsurată.

5. Indicele de refracţie a cristalului pentru raze X.

Lungimea de undă a fascicolului monocromatic de raze X, λ, se modifică cînd trece din aer sau vid într-un corp solid. Mărimea acestui efect este mică, în jur de 0,002% şi în mod obişnuit se neglijează.

Spre deosebire de celelalte erori, nu se micşorează pe măsură ce θ se apropie de 90^0. Există formule de calcul pentru calculul acestui factor de corecţie (D'EY şi WAIT).

6. Absorbţia razelor X în probă.

Efectul absorbţiei asupra profilului reflexiei depinde de coeficientul de absorbţie a probei, de diametrul baghetei cilindrice pe care este pudă pulberea de probă şi de unghiul Bragg. In cazul absorbţiei foarte puternice sau a probelor foarte subţiri, profilul liniei trece printr-un minim în apropierea centrului său, acesta putînd fi greşit interpretată ca o pereche de linii. Dacă aceste dublete stinse apar pe filme la reflexii la unghiuri mici, trebuie să ne aşteptăm la o absorbţie excesivă a razelor X în probă.

Dacă eroarea, adusă de absorbţie este moderată, liniei va prezenta un .umăr, iar dacă se observă poziţia maximu-

lui de intensitate, atunci valoarea lui 2 θ va fi mare iar valoarea lui d greşit de mică.

Se poate arăta că eroarea în valoarea lui d este proporţională cu expresia:

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\theta}\right)$$

relaţia care este sub forma de tabele de ex. în "International Tables for X-Ray Crystallography) vol.II. Această eroare este mică la unghiuri Bragg către 90^0.

Efectele absorbţiei pot fi reduse prin reducerea diametrului baghetei, reducerea absorbţiei de către probă prin diluare cu o substanţă care absoarbe puţin, folosirea pentru măsurători a unghiurilor Bragg mari, folosirea unui standard intern a cărui valori d sînt cunoscute.

8.5.5. Aplicaţii ale metodei cu pulberi cristaline

Principalele aplicaţii ale metodei cu pulberi cristaline sînt:

1. Identificarea mineralelor
2. Analiza cantitativă a compuşilor dintr-un amestec
3. Determinarea parametrilor celulei elementare.
4. Determinarea compoziţiei chimice a unei serii de soluţii solide.

8.5.5.1. Identificarea mineralelor

O analiză calitativă a unui mineral sau a unui amestec de minerale cu ajutorul spectrelor de difracţie obţinute prin metoda pulberilor se bazează pe obţinerea a două grupe de parametri: poziţia reflexiilor şi intensităţile lor rela-

tive. Poziţia reflexiilor se determină prin calculul valorilor d/n din ecuaţia lui Bragg, pentru toate liniile de difracţie apărute în spectrul probei analizate şi compararea lor cu valorile d/n date în literatură pentru minerale cunoscute. O întrebuinţare largă în acest sens o are cartoteca ASTM. Fişele din această colecţie conţin, sub forma de tabel, valorile d/n pentru un mineral dat, intensitatea relativă a acestor linii exprimată în procente faţă de linia cea mai intensă,şi indicii Miller(hkl) ai liniilor.

Pentru identificarea unui mineral, este suficientă prezenţa în spectru a primelor 3 linii în ordinea intensităţii descrescînde şi corespondenţa intensităţilor relative.

In cazul analizei unui amestec de minerale se identifică pe rînd cîte unul, eliminîndu-se toate liniile ce se pot atribui fiecărui mineral în mod sigur.

Dificultăţi apar în cazul seriilor de soluţii solide, unde, toţi membrii seriei au structuri cristaline asemănătoare, şi unde parametrii calculelor elementare şi valorile d/n variază continuu în serie.

Dacă răspîndirea valorilor d/n în serie este deajuns de largă, cîţiva membrii ai seriei pot fi identificaţi cu ajutorul fişelor ASTM, însă nu toţi membrii intermediari din serie sînt incluşi în fişe.

Intensităţile relative variază foarte mult cu substituţia în seriile soluţiilor solide.

Un caz particular îl prezintă identificarea mineralelor din grupa feldspaţiilor, la care, valorile d/n şi I variază mult în serie, apărînd variaţii şi în structură (de ex. feldspaţi de temperatură înaltă şi de temperatură joasă).

Feldopaţii pot fi recunoscuţi prin folosirea fişelor ASTM pentru minerale sau a colecţiei de fişe publicate de Miheev B.I.

O examinare preliminară la microscopul polarizant relevează repede prezenţa sau absenţa unor minerale şi este recomandată în toate cazurile.

Limita inferioară pentru detectarea unui mineral într-un amestec de minerale prin metoda pulberilor, variază funcţia de mineralul prezent, şi este între 1 şi 5%.

8.5.5.2. Analiza cantitativă a compuşilor dintr-un amestec

Analizele cantitative prin difracţie cu raze X prezintă dificultăţi la determinarea cantitativă, cu precizie, a diferitelor minerale prezente într-un amestec, chiar dacă problema se reduce la un amestec de doi componenţi.

Intr-un amestec cu doi componenţi, să considerăm un component mineral de analizat, celălalt component, matricea. Insitatea unei linii este dată de relaţia:

$$I \sim = \frac{k_x}{\rho [x\mu + (1-x)\mu']}$$

în care:

I - intensitatea reflecsiei;

k - coeficient care depinde de natura componentului şi de condiţiile de lucru

x - fracţia în greutate a componentului de determinat

ρ - densitatea amestecului

μ - coeficientului de absorbţie de masă a componentului de determinat

μ' - coeficientul de absorbţie de masă a matricei.

BCU IAŞI / CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

Dacă $\mu = \mu'$ (de ex. în cazul amestecului polimorf calcit şi aragonit), atunci I este direct proporţional cu x şi într-o reprezentare grafică I funcţie de x, se obţine o linie dreaptă. Dacă $\mu \neq \mu'$ relaţia dintre I şi x este reprezentată printr-o curbă Fig.55.

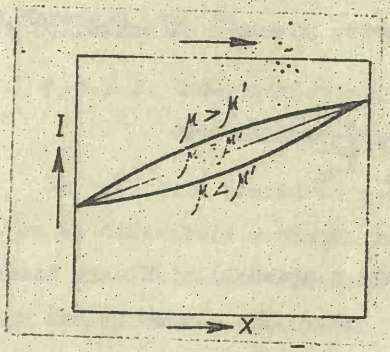


Fig.55 Reprezentarea grafică a intensităţii I funcţie de concentraţia x pentru un compus cu coeficientul de absorbţie de masă μ, matricea cu coeficientul de absorbţie de masă μ'

Dacă matricea este cunoscută, pot fi preparate amestecuri cu cantităţi variabile cunoscute de mineral şi trasată o curbă de etalonare care va fi folosită în cazul probelor necunoscute. Dacă matricea nu este cunoscută, trebuie folosit un standard intern. Se presupune că intensităţile pentru standardul intern sînt afectate în acelaşi fel de absorbţie ca şi acelea ale matricei necunoscute.

Dacă aceasta este adevărat, atunci $x=kI/I_s$ unde I este intensitatea unei anumite reflecţii a componentului necunoscut şi I_s intensitatea unei anumite reflecţii a standardului intern, presupunînd că greutatea standardului intern este aceeaşi în toate probele. Această aproximaţie în obţinerea unei relaţii liniare, poate fi luată în considerare numai dacă observaţia nu este influenţată apreciabil de modificări în compoziţia probei; această condiţie poate fi realizată

practic prin diluarea probei cu o substanţă amorfă (o sticlă sau colodiu). In toate metodele de determinări cantitative a mineralelor se cere ca mărimea particulelor să fie foarte mică de ordinul 10 μm.

Mitchell (1960) a descris o metodă cu standard intern dînd o scală universală de valori ale intensităţii pentru anumite reflecţii intense, pentru un număr de substanţe pure. Este recomandată expresia:

$$x = 100 \frac{S}{W} \frac{I_s}{I_{sm}} \frac{I_N}{I_{Nm}}$$

în care:

x = greutatea în procente a mineralului N care trebuie determinat

W = greutatea probei

S = greutatea standardului intern adăugat

I_N = scala universală de intensitate a liniei mineralului N

I_{Nm} = intensitatea măsurată a liniei mineralului N

I_s = scala universală de intensitate a liniei standardului intern

I_{sm} = intensitatea măsurată a liniei pulberii standardului

Metoda dă rezultate bune, cu o eroare de $\pm$ 5%, însă cîţivavfactori trebuesc controlaţi cu grijă dintre care mai importanţi sînt: mărimea cristalitelor, orientarea lor, amestecarea omogenă a probei şi a standardului, stabilitatea instrumentului şi punerea uniformă a probei pe baghetă.

Metoda nu poate fi folosită atunci cînd în soluţii solide există posibilitatea înlocuirii de minerale cu formule chimice

asemănătoare. Substituţiile influenţează intensităţile relative aşa încît scoala universală de minerale ar trebui să aibă exact aceeaşi compoziţie cu a mineralului de determinat. O olivină bogată în fier nu poate fi determinată într-un amestec care se referă la o scoală universală de intensităţi pentru forstenit, $Mg_2 Si O_4$.

§.5.5.3. Indexarea spectrelor de difracţie şi determinarea parametrilor celulei elementare

In capitolul precedent s-a arătat care este modalitatea ca în diferitele variante experimentale ale metodelor cu pulberi să se asocieze fiecărei linii de difracţie unghiul Bragg corespunzător. Indexarea imaginilor de difracţie constă în asocierea fiecărei linii de difracţie observate, a indicilor h,k,l, care definesc planul cristalin care a cauzat maximul de difracţie.

Relaţiile matematice dintre valorile d pentru diferite reflecţii şi parametri celulelor elementare sînt următoarele:

Sistemul ortorombic $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$

sau $Q_{hkl} = h^2A + k^2B + l^2C$ unde

$$Q = \frac{1}{d_{hkl}^2}\ ,\ A = \frac{1}{a^2}\ ,\ B = \frac{1}{b^2}\ ,\ C = \frac{1}{c^2}$$

Sistemul tetragonal: $Q = (h^2+k^2)A+l^2C$

Sistemul cubic: $Q = (h^2+k^2+l^2)A$

Sistemul hexagonal: $Q = (h^2+hk+l^2)A+l^2C$

unde $A = \frac{4}{3a^2}$, $C = \frac{1}{c^2}$

Sistemul monoclinic:

$$Q = h^2A+k^2B+e^2C+2hl\sqrt{(AC)\cos\beta}$$

unde: $A = \frac{1}{a^2\sin^2\beta}$, $C = \frac{1}{c^2\sin^2\beta}$, $B = \frac{1}{b^2}$

Adesea este convenabil să se lucreze cu $\sin^2\theta$ în locul valorii $1/d^2$, aceasta presupunînd includerea unui multiplu constant egal cu $\lambda^2/4$ în partea dreaptă a ecuaţiilor de mai sus.

Formula analoagă pentru sistemul triclinic este foarte greu de mînuit, problemele referitoare la substanţele care cristalizează în acest sistem pot fi rezolvate prin metodele reţelei reciproce.

Indexarea spectrelor de difracţie cînd celula este cunoscută.

Dacă parametrii celulei elementare sînt cunoscuţi cu precizie, valorile lui Q pot fi calculate pentru toate reflecţiile posibile hkl cu valori variate ale lui h,k şi l pînă la limita pentru care $\sin^2\theta = 1$ prin folosirea formulei de mai sus. Dacă tipul de reţea sau grupul spaţial este de asemenea cunoscut, absenţele sistematice ale reflecsiilor pentru grupa spaţială nu pot fi calculate. Valorile Q derivate din reflecţiile observate sînt apoi comparate cu valorile Q calculate. Calculele presupun folosirea computerilor.

Problema indexării este mult uşurată dacă măsurătorile au fost făcute cu mare precizie şi dacă aparatul de raze X are o bună rezoluţie. Dacă structura cristalului este cunoscută pot fi folosite cu succes datele din literatură asupra intensităţilor măsurate şi calculate.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Indexarea spectrelor de difracţie cînd celula este necunoscută.

In cele ce urmează se vor descrie metodele de indexare în cazul în care se cunoaşte sistemul cristalografic limitîndu-ne numai la sistemele cubic, tetragonal, hexagonal şi rombic.

Pentru substanţele care cristalizează în sistemul cubic, valorile lui Q sînt proporţionale cu $(h^2+k^2+l^2)$.

Rezultă dar că, pentru cristalele aparţinînd acestui sistem cristalin, mărimile Q/A pot fi exprimate printr-o sumă a pătratelor a trei numere întregi. Ansamblul numerelor întregi ce nu pot fi astfel exprimate defineşte seriile congruente $4^n x7$ unde n=0,1,2,3... Numerele aparţinînd acestui ansamblu, de ex. 7, 15, 23, reprezintă valori interzise ale raportului Q/A. După cum celula elementară este cub primitiv (tip P), cub centrat pe feţe (tip F) sau cub centrat intern (tip I), succesiunea de valori posibile ale sumei $h^2+k^2+l^2$ este: 1,2,3,4,5,6,8... pentru tipul P, 2,4,6,8,10,12,14... pentru tipul I şi 3,4,8,11,12,16, 19,20... pentru tipul F.

O primă indicaţie privitoare la tipul de celulă elementară poate fi obţinută calculînd rapoartele Q_1/Q_2, unde Q_1 este valoarea minimă a şirului de valori Q determinate din datele experimentale. Dacă aceste rapoarte au valorile 2,3,4... atunci se poate admite că celula elementară este cub simplu (P), cu condiţia ca în şirul de numere găsit să nu apară numere aparţinînd seriilor congruente menţionate. In cazul în care asemenea numere apar (de ex. 7 sau 15), atunci se poate admite că celula elementară este cub centrat intern (I). Dacă valorile rapoartelor calculate nu sînt toate numere întregi, atunci tre-

buie verificată posibilitatea ca celula elementară să fie de tipul cub centrat pe fete (F). Pentru aceasta este suficient să se verifice dacă mărimile corespunzătoare primelor două linii de difracţie pot fi exprimate prin produsele 3 x A, respectiv 4 x A, şi dacă acest lucru este posibil, să se calculeze rapoartele Q_1/A; obţinerea şirului de numere 3,4,8... justifică presupunerea că celula elementară este un cub centrat pe feţe.

In toate cazurile discutate, stabilirea apartenenţei cristalului studiat la sistemul cubic permite deducerea din datele experimentale a valorii $A = \frac{1}{a^2}$, deci a laturii celulei elementare, şi apoi tabelarea valorilor Q_{hkl} posibile. Compararea acestor valori cu cele măsurate duce la indexarea imaginii de difracţie.

Dacă se constată că proba studiată nu aparţine sistemului cubic, trebue să se verifice dacă ea aparţine eventual sistemelor tetragonal sau hexagonal.

Pentru aceasta se folosesc cele două relaţii
$Q_{hkl} = A(h^2+k^2)+Cl^2$ pentru sistemul tetragonal sau
$Q_{hkl} = A(h^2+k^2+hk)+Cl^2$ pentru sistemul hexagonal unde:

$$A = \frac{4}{3}\,\frac{\lambda^2}{4a^2} \quad \text{şi} \quad C = \frac{\lambda^2}{4c^2}$$

Procedeul de lucru folosit în ambele cazuri constă în identificarea şi analizarea valorilor Q ce corespund planelor cristaline de indecşi hk0.

Pentru exemplificarea regularităţilor ce se aştaptă a fi observate la mărimile Q_{hk0}, în tabela 21 sînt prezentate pentru cele două sisteme cristaline, expresiile acestor mărimi corespunzătoare primelor 8 grupe de indecşi cristalini, în ordinea crescătoare a sumei h^2+k^2 respectiv h^2+k^2+hk.

Tabela nr.21

	Sistemul tetragonal		Sistemul hexagonal	
	hkl	Q_1	hkl	Q_1
Q_1	100	A	100	A
Q_2	110	2A	110	3A
Q_3	200	4A	200	4A
Q_4	210	5A	210	7A
Q_5	220	8A	300	9A
Q_6	300	9A	220	12A
Q_7	310	10A	310	13A
Q_8	320	13A	400	16A

Se observă că din cele 28 rapoarte $Q_i/Q_j (Q_i > Q_j)$ posibile, patru au valoarea 2 în cazul sistemului tetragonal şi 3 au valoarea 3 în cazul celui hexagonal. Această observaţie conduce la stabilirea apartenenţei unei substanţe la sistemul tetragonal sau hexagonal calculînd din datele experimentale rapoartele Q_i/Q_j, şi dacă în şirul de numere obţinut apar în mod frecvent numerele 2 sau 3 se poate presupune că substanţa aparţine primului sau celui de al doilea sistem cristalin. Pentru confirmarea acestei presupuneri şi pentru indexarea liniilor de difracţie este necesară determinarea constantelor A şi C.

In cazul sistemului tetragonal, coeficientul A poate fi determinat atribuind în mod arbitrar indecşii hko mărimii Q_1, cea mai mică din grupul celora ce participă la rapoartele a căror valoare este 2. Admiţînd că lui Q_1 îi corespund indecşii Miller (100), el este egal chiar cu A. Folosind această valoare a coeficientului, se pot apoi tabela mărimile Q_{hko}. Dacă şirul

de valori obţinute cuprinde valorile experimentale care definesc rapoartele de valoare 2, atunci se poate trece la determinarea coeficientului C; In caz contrar se reconsideră indexarea iniţială atribuind lui Q indicii 110 şi se reiau operaţiile menţionate, adică determinarea lui A, calculul valorilor Q_{hkl} şi compararea cu datele experimentale.

Pentru determinarea lui C se calculează diferenţele $Q_j - nA$, unde n poate lua valorile 1,2,4 valorile posibile ale sumei h^2+k^2, folosind 5-8 valori experimentale Q_j dintre cele mai mici.

Variind în fiecare caz pe n se caută a se găsi o aceeaşi valoare sau de patru ori aceeaşi valoare a diferenţei. Numărul astfel obţinut este C. Cunoaşterea coeficienţilor A şi C permite calcularea, cu ajutorul relaţiei.

$$Q_{hkl}=A(h^2+k^2)+Cl^2,$$ a valorilor Q_{hkl} posibile

Compararea acestor valori cu datele experimentale duce la indexarea liniilor de difracţie.

In cazul sistemului hexagonal, metoda de lucru pentru determinarea coeficienţilor A şi C şi pentru indexarea liniilor de difracţie este întrutotul asemănătoare aceleia descrisă în cazul sistemului tetragonal.

Dacă imaginea de difracţie a cristalului cu structură necunoscută nu conţine regularităţile specifice sistemelor tetragonal sau hexagonal urmează a se verifica dacă cristalul studiat aparţine sistemului ortorombic.

In care caz se foloseşte relaţia:

$$Q_{hkl}=Ah^2+Bk^2+Cl^2$$

unde

$$A = \frac{\lambda^2}{4a^2} \quad B = \frac{\lambda^2}{4b^2}, \quad C = \frac{\lambda^2}{4c^2}.$$

Procedeul de lucru folosit pentru cristalele aparţinînd sistemului ortorombic se face după metoda dată de Lipson H.

Pentru cazul cristalelor hexagonale, tetragonale şi rombice există procedee grafice care permit indexarea imaginilor de difracţie cu determinarea simultană a raportului c/a. O parte din nomogramele folosite în acest sens (Hull A.W. şi Davey W.P.) au la bază forma logaritmică a expresiilor pentru d din cadrul diferitelor sisteme cristalografice.

Pentru sistemul tetragonal:

$$\log d = \log a - \frac{1}{2} \log\left[(h^2+k^2)+l^2/c^2\right]$$

Pentru sistemul hexagonal

$$\log d = \log a - \frac{1}{2} \log\left[\frac{4}{3}(h^2+hk+k^2)+l^2/c^2\right]$$

Pentru sistemul ortorombic:

$$\log d = \log b - \frac{1}{2}\log(h^2/a^2+k^2+l^2/c^2)$$

In aceste diagrame în ordonată sînt date valorile c/a. Pe orizontala unui anumit raport c/a sînt trecute punctele de abcisă $\log d_{hkl}$ calculate pentru această valoare particulară a raportului c/a.

Curbele tăiate de această orizontală, corespunzătoare punctelor de abcisă $\log d_{hkl}$ dau direct indicii Miller corespunzători planului reticular.

Se trece pe o treaptă cu o origine arbitrară (o fişie de hîrtie de calc) valoarea log d măsurată şi pe curbele c/a,

pentru diferite valori hkl şi log d, se caută poziţia de coincidenţă care dă valoarea c/a şi valorile (hkl) ale planelor reticulare corespunzătoare.

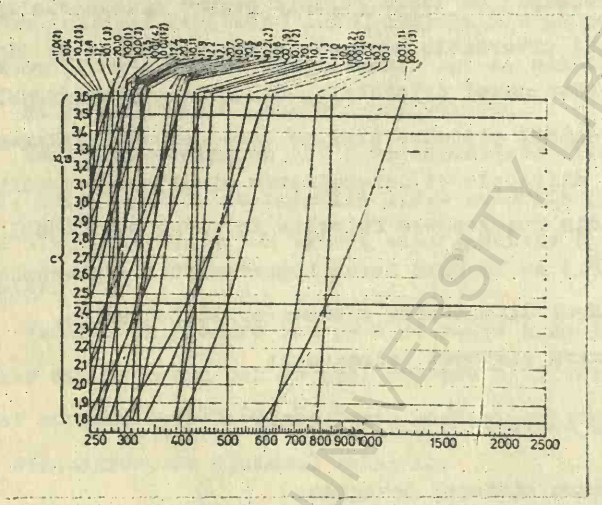


Fig.56 Folosirea abacei lui Hull pentru determinarea unei reţele tetragonale

Metoda lui Hull a fost perfecţionată de Bunn a căror abace dau rezultate mai bune datorită claritătii lor. Folosirea lor este asemănătoare cu folosirea abacelor lui Hull. Fiecare curbă corespunde la un grup de indici hkl. Diferenţa constă în faptul că scala c/a nu este liniară.

Runge şi Ito au indicat o metodă analitică pentru orice sistem cristalin.

Ea depinde de prezenţa tuturor liniilor de interferenţă şi nu admite absenţe sistematice.

Metoda implică măsurarea echidistanţelor cu foarte mare precizie pentru a fi aplicată cu succes.

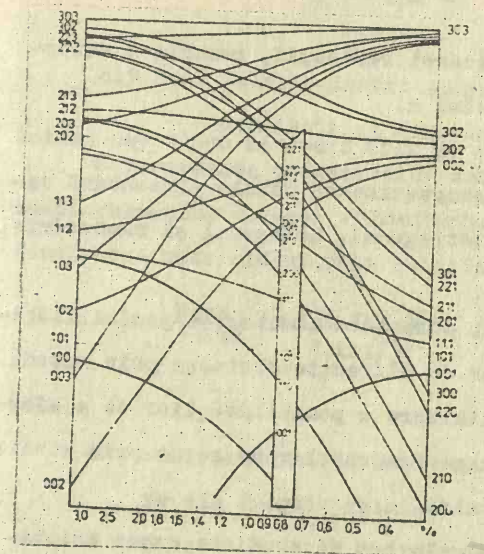


Fig.57 Abaca lui Bunn pentru reţeaua tetragonală

Determinarea constantelor de reţea

Aşa cum s-a arătat în paragraful precedent, un prim grup de valori ale acestor parametri se obţin prin operaţia de indexare.

Insuficienta precizie a acestor determinări impune o reanalizare a posibilităţilor de extragere din datele experimentale, a valorilor parametrilor celulei elementare.

In cazul cristalelor din sistemul cubic, este necesară determinarea valorii unui singur parametru, latura celulei elementsre, a, care se calculează din ecuaţia pentru sistemul cubic:

$$d_{hkl} = a/\sqrt{h^2+k^2+l^2}$$

adică măsurarea corectă a unghiurilor de împrăştiere θ, rezolvarea ecuaţiei lui Bragg $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$ urmată de

operaţia de indexare a fiecărei reflecţii, permite o determinare corectă a parametrului a.

In cazul cristalelor cu altă simetrie decît cea cubică numărul parametrilor ce caracterizează celula elementară variază de la 2, sistemele tetragonal, hexagonal şi romboedric, la 6 sistemul triclinic.

Micşorarea simetriei duce la o limitare a posibilităţilor de indexare a liniilor de difracţie obţinute prin metoda pulberilor şi deci la o limitare a posibilităţilor de a efectua determinări precise ale constantelor de reţea prin studii de difracţie pe policristale.

Practic, pe această cale pot fi studiate numai cristalele aparţinînd sistemelor tetragonal, hexagonal şi romboedric.

Procedeul de lucru ce poate fi utilizat pentru determinarea precisă a constantelor de reţea, în cazul în care există două asemenea constante este cel descris pentru cristalele cubice.

De exemplu, în cazul policristalelor cu structură tetragonală relaţia folosită este:

$$Q = (h^2+k^2)A+l^2C \qquad \text{unde} \qquad Q = \frac{1}{d^2_{hkl}}$$

$$A = \frac{4}{3a^2} \qquad \text{şi} \qquad C = \frac{1}{c^2}$$

Pentru determinarea necunoscutelor A şi C este necesară măsurarea unghiului Bragg pentru două linii de difracţie cărora în urma operaţiilor de indexare, li se asociază grupele de indecşi cristalini h,k,l.

Prin rezolvarea sistemului de ecuaţii cu două necunoscute, se determină parametrii a şi c.

8.5.5.4. Relaţia dintre parametrii celulei elementare, densitate şi formula chimică.

Determinarea parametrilor celulei elementare permit calculul volumului celulei elementare, care, poate fi corelat de densitatea mineralului prin relaţia:

$$D = \frac{\text{Masă}}{\text{Volum}} = \frac{N.M \times 1,660}{V.în(Å)^3}$$

unde:

M = masa ansamblului de atomi care constituie o unitate din formula chimică

N = numărul acestor unităţi într-o celulă elementară

V = volumul celulei elementare

Ecuaţia de mai sus conţine trei variabile, densitatea D, masa moleculară a unităţii de formulă M şi factorul N. Dacă N este cunoscut şi V este determinat, D poate fi calculat.

Densitatea astfel obţinută este denumită densitate roentgenografică. Valoarea ei numerică este întotdeauna cu puţin mai mare decît densitatea determinată picnometric.

Volumul celulei elementare se calculează funcţie de tipul celulei elementare. Relaţiile geometrice pentru diferitele forme ale celulei elementare sînt următoarele:

Celula cubică: $V = a^3$

Celula hexagonală $V = \frac{a^2 c \sqrt{3}}{2}$

Celula tetragonală $V = a^2 c$

Celula ortorombică $V = abc$

Celula monoclinică $V = abc \sin\beta$

Celula triclinică $V = abc(1-\cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma)^{1/2}$

O altă aplicaţie, dacă greutatea moleculară este aproximativ cunoscută iar V şi D sînt măsurate cu precizie, atunci se poate calcula N, care va avea o valoare apropiată de un număr întreg. Dacă numărul întreg cel mai apropiat este înlocuit în ecuaţie, se poate determina greutatea moleculară corectă a mineralului.

Dacă analiza chimică a unui mineral este dată în procente de oxizi, metoda normală de deducere a formulei chimice ne permite să calculăm numărul de diferiţi atomi prezenţi, nu şi numărul lor absolut dintr-o unitate de celulă elementară. Dacă volumul V şi densitatea D au fost măsurate cu precizie, atunci procentele de diferiţi oxizi pot fi transformaţi în numere absolute de atomi din unitatea de celulă elementară (Hey).

8.5.5.5. Determinarea compoziţiei chimice a unei serii de soluţii solide

Parametrii structurali ai unui mineral pot varia continuu într-un interval, atunci cînd compoziţia chimică variază în seria unei soluţii solide (de ex.forsterit Mg_2SiO_4-faialit Fe_2SiO_4) Variaţia poate fi exprimată sub forma unui grafic, parametrii celulei elementare funcţie de compoziţie, apoi parametrii măsuraţi ai unei celule elementare pot fi folosiţi la citirea compoziţiei unei probe necunoscute. Adesea este suficient să se folosească un grafic al valorilor d sau chiar al unei perechi de linii, funcţie de compoziţie. Trebue observat că în seriile soluţiilor solide formate din doi componenţi, este necesar să se obţină striut o linie dreaptă, şi că prezenţa unor mici cantităţi de alte elemente decît membrii seriei pot duce la abateri de la curba de calibrare.

Metoda cu raze X poate fi aplicată la analiza unei roci pînă la separarea mineralelor permiţînd aprecierea satisfăcătoare a compoziţiei rocii.

Totuşi, analiza directă a mineralelor dintr-o rocă cu microsonda electronică a devenit mai răspîndită, multe laboratoare sînt dotate cu acest echipament de investigaţie.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

B I B L I O G R A F I E

ASTM — American Society for Testing Materials. Diffractiction Data Cards and Alphabetical and Grauped Numerical Index of X-ray. Data - Philodelphia, 1946-1970.

Bunn C.W. — Chemical crystallography Clarendon Press Oxford, 1945.

Codarcea A. — Mineralogie vol.I. Cristalografie Ed. didactică şi pedagogică Bucureşti, 1965

D'Eye şi Wait - X-Ray Powder Photography in inorganic chemisty, Butterworth, London, 1960.

Guiner A. — Theorie et technique de la Radiocristallographie Ed. Dunod Paris, 1964.

Hey M.H. - — On the presentation of chemical analyses of minerals - Mineralog. Mag., 25, 4o2(1939).

Hull A.W. şi Davey W.P. - Phys. Rev. 17,549(1921)

Idriceanu Tr. - Cristalografie vol.I Univ. Al.I.Cuza Iaşi, 1973.

- — International Tables for X-Ray Cristallography vol.II The Kynoch Press, Birmingham, 1967.

Ito T - X - Ray Studies on Polymorfism Ed. Maruzen Co, Tokyo, 1950.

Lipson A. — Acta Cryst. 2,43(1949)

Klug H.P. — X-Ray Diffraction Procedures. John Wiley and Sons, New York, London, 1967.

Miheev B.I. — Rentgeno metriceski opredelitel mineralov.Izd. Naucina Tehn., Moskva, 1967.

Mitchelle W.A. — A method for guantitative minwralogical analysis by X-ray powder diffraction - Mineralog. Mag. 32, 492 (196o).

Parrish W şi Irwin B.W. - Data for X-Ray Analysis vol.I, Cleaver Hume Press Ltd., London, 1954.

Runge C. — Phys. zeit. 18,509(1917).

9. METODE TERMICE DE ANALIZA

Prin metode termice de analiză se înţeleg acele metode cu ajutorul cărora se urmăreşte variaţia unui parametru fizic sau a mai multor parametri ai unui sistem, în funcţie de modificarea temperaturii lui.

Cercetările pot fi efectuate prin metoda statică sau dinamică.

La metoda statică temperatura sistemului este variată discontinuu, măsurarea parametrului realizîndu-se după stabilirea echilibrului. La metoda dinamică măsurarea se realizează continuu, odată cu creşterea sau scăderea continuă a temperaturii sistemului.

Datorită faptului că metoda dinamică este mai rapidă decît cea statică, mdtoda dinamică s-a impus în ultimul timp.

Metodele termice dinamice pot fi grupate în trei categorii:

1. Metode prin care se urmăreşte variaţia temperaturii sistemului la încălzire sau la răcire, cu o viteză constantă, respectiv în condiţii izoterme.

2. Metode prin care se determină variaţiile de masă ale sistemului supus tratamentului termic.

3. Metode prin care se studiază influenţa temperaturii asupra unei anumite proprietăţi fizice a sistemului, cum ar fi: conductibilitate electrică, conductibilitate termică, constantă dielectrică, susceptibilitate magnetică, absorbţie optică etc.

După principiul înregistrării variaţiei temperaturii, respectiv al variaţiei masei pe care o suferă sistemul în

timpul tratamentului termic, există următoarele metode termice de analiză.

1. Metoda curbelor temperatură-timp, analiza termică directă

$$T = f(t)$$

2. Metoda analizei termice diferențială (ATD)

$$\Delta T = f(T)$$

3. Metoda termogravimetrică (TG)

$$G = f(t)$$

4. Metoda termogravimetrică diferențială (DTG)

$$\frac{dG}{dT} = f(T)$$

1. Analiza termică directă

Transformările de faze care au loc într-un sistem dat la încălzirea sau la răcirea lui, cu o viteză constantă, sînt însoțite întotdeauna de o modificare a conținutului caloric al sistemului care poate fi pusă în evidență prin construirea unei diagrame în care se reprezintă grafic variația temperaturii cu timpul T=f(t).

Dacă în intervalul de temperatură în care sistemul a fost încălzit sau răcit cu o viteză constantă, nu intervine nici o modificare de fază în sistem, diagrama T=f(t) indică o creștere, respectiv o scădere uniformă a temperaturii în timp, înclinarea dreptei indicînd viteza de încălzire sau răcire a sistemului Fig.58.

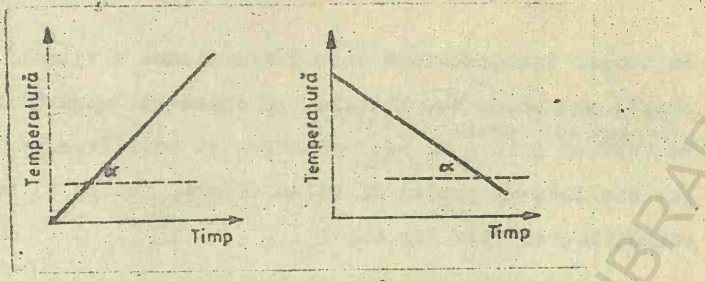


Fig.58 Variaţia temperaturii funcţie de timp ale unui sistem încălzit, respectiv răcit, cu viteză constantă, fără transformări de fază

Dacă în intervalul de temperatură urmărit, sistemul prezintă o modificare de fază, care poate fi un proces de topire sau de solidificare, o transformare polimorfă etc., curba T=f(t) prezintă un palier la temperatura la care are loc transformarea Fig.59.

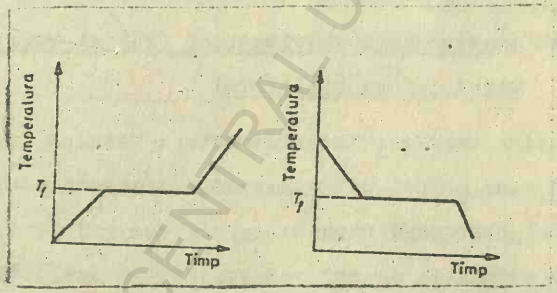


Fig.59 Variaţia temperaturii în timp la încălzire sau la răcirea unui sistem, cu viteză constantă, cu o temperatură fixă de transformare

Pentru soluţiile solide care nu prezintă o temperatură fixă de topire, respectiv de solidificare, ci un interval de temperaturi în care are loc topirea, respectiv solidificarea, diagrama T=f(t) este lipsită de palier, variaţia temperaturii

cu timpul înregistrează doar o modificare a vitezei cu care creşte sau scade temperatura, şi anume la temperatura la care într-un proces de topire începe şi se sfîrşeşte topirea, (a) sau într-un proces de solidificare, începe şi sfîrşeşte solidificarea (b). Fig.60.

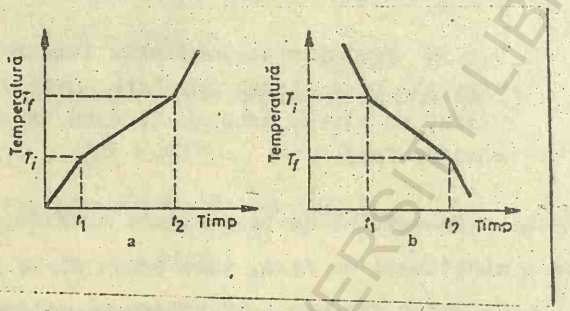


Fig.60 Curbă de încălzire respectiv de răcire a unui sistem cu un interval de topire-solidificare

9.1. Analiza termogravimetrică (TG) şi termogravimetrică diferenţială(DTG)

Analiza termogravimetrică este o tehnică instrumentală prin care masa probei cercetate este măsurată continuu în cursul unui tratament termic.

Din definiţia de mai sus rezultă că aparatul pentru trasarea curbei TG este o balanţă analitică de braţul căreia este fixată proba într-un recipient ce este încălzit într-un cuptor electric prevăzut cu un programator de temperatură.

Temperatura cuptorului este măsurată de un termocuplu introdus în interiorul cuptorului.

Dacă înregistrarea variaţiilor de masă se face automat se obţine curba TG, dată în fig.61.

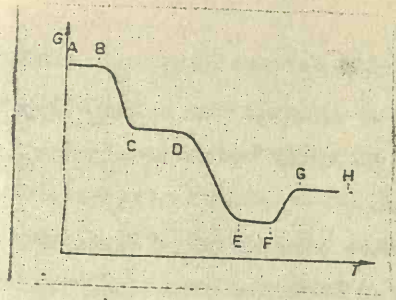


Fig.61 Curba termogravimetrică TG

Derivata acestei curbe în raport cu temperatura, calculată sau înregistrată direct printr-o tehnică experimentală oarecare, reprezintă curba DTG.

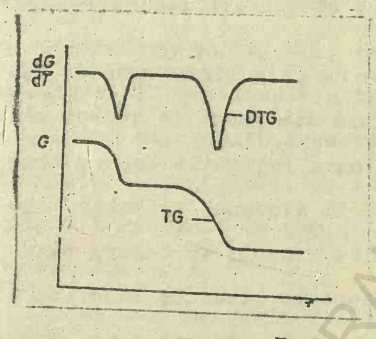


Fig.62 Curbele DTG şi TG analiza termogravimetrică diferenţială şi termogravimetrică

Pe baza curbelor TG se poate stabili în ce fel se modifică masa probei, sub acţiunea energiei termice.

Modificarea masei probei se poate stabili cu o exactitate de 0,5-0,1%, funcţie de tipul balanţei termice folosite. Pe baza rezultatelor determinărilor se pot face calcule exacte, procentuale sau stoechiometrice.

La o termogramă se deosebesc următoarele părţi:

- partea orizontală indică constanţa masei, porţiunea de pe diferenţiala curbei termogravimerico aşezată pe linia dG/dT=0 corespunde cu partea orizontală de pe curba TG.

- partea curbată indică pierdere în greutate, iar aliura

curbei indică viteza cu care are loc descreşterea masei, dacă aceasta trece printr-un maxim, pe curba DTG apare o inflexiune corespunzătoare lui dG/dT maxim.

- o inflexiune pe curba TG care corespunde pe curba DTG cu un minim, însă nu cu zero, indică formarea unui compus intermediar. Depărtarea minimului de linia dG/dT=O permite să se facă unele aprecieri asupra stabilităţii compuşilor intermediari, şi asupra domeniului în care au loc două reacţii consecutive (corespunzătoare picurilor aflate deoparte şi de alta a minimului curbei.

Fiecare domeniu de stabilitate de pe o termogramă,de ex. C-D corespunde unui compus bine devinit din punct de vedere chimic.

Alături de cazurile ideale în care reacţiile decurg succesiv, există frecvent situaţii cînd în sistemul cercetat, sub acţiunea temperaturii au loc mai multe reacţii ce decurg paralel, de ex. o deshidratare, cu pierdere de greutate însoţită de o oxidare a produsului deshidratat cu cîştig de greutate. Termograma redă în acest caz efectul global al proceselor ce decurg paralel şi evident calculele stochiometrice efectuate pe baza unor domenii de stabilitate vor corespunde numai proceselor. In unele cazuri, oxidarea poate fi înlăturată lucrînd în atmosferă de gaz inert, rămînînd numai procesul de deshidratare care este înregistrat.

După curbele termogravimetrice TG se pot face calcule cantitative, numai dacă ele prezintă o porţiune orizontală care corespunde unui produs bine definit, într-un domeniu de temperatură. Insă, foarte puţine produse dau aceste curbe orizontale şi pentru a se putea da totuşi o interpretare acestor curbe simple de variaţii a greutăţii s-a căutat să se obţină

curbele termogravimetrice diferențiale DTG, de variații a greutății.

In timp ce curba TG, de variație a greutății (G) se determină prin ecuația G=f(T,t), din punct de vedere matematic curba DTG, adică curba diferențială de variații a greutății este o expresie grafică a derivatei $\frac{dG}{dT} = f(T)$

Practic, construirea unei asemenea curbe diferențiale se poate face pe calea calculelor, prin diferențierea grafică pe baza datelor căpătate în urma înregistrării în prealabil, a curbei TG. Pentru a se putea trece de la curba TG, la construirea curbei DTG, este nevoie ca la început să se calculeze diferențialele dintre cele două valori ale greutății, adică dG, pentru intervale de temperatură bine definite. Din punctele calculate, se construiește pe hîrtie milimetrică curba diferențială de variație a greutății funcție de variația temperaturii.

Construirea grafică a curbei diferențiale de modificare a greutății la baza curbei TG este destul de anevoioasă și nu dă rezultate precise.

L.Erdey, F.Paulik și Y.Paulik precum și P.L.Weters au descoperit o metodă experimentală pentru prelucrarea curbei TG, metodă care se bazează pe un sistem de inducție magnetică, realizat prin înlocuirea brațului opus probei de cercetat al balanței termice, cu o bobină, cu un număr mare de spire Fig.63.

Bobina este așezată în cîmpul omogen al celor doi magneți în formă de potcoavă și este legată la un galvanometru foarte sensibil.

Cu acest dispozitiv simplu se poate determina exact, în afară de modificările în greutate a probei, adică curba TG, derivata sa DTG, sau viteza oscilaţiilor balanţei. Cînd balanţa părăseşte poziţia de echilibru, atunci se modifică şi bobina de inducţie, spiralele ei întretaie liniile de forţă ale magnetului şi în bobină ia naştere un curent electric prin inducţie. Proporţional cu viteza de oscilaţie a balanţei, galvanometrul permite cu succes înregistrarea curbei DTG pe cale fotografică.

Instalaţia are posibilitatea, ca prin mijloace simple să înregistreze simultan atît curba TG cît şi curba DTG, redînd astfel o imagine clară a desfăşurării în întregime a modificării de greutate în funcţie de temperatură.

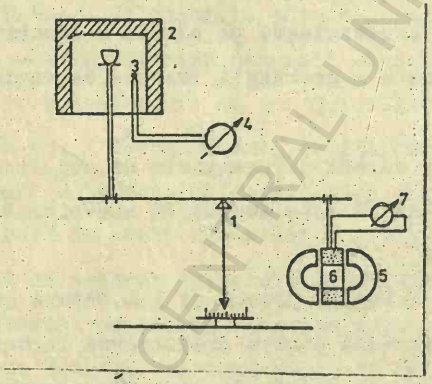


Fig.63 Schema unei balanţe pentru analiza termogravimetrică diferenţială:
1 - balanţă analitică
2 - cuptor
3 - termoelement
4 - milivoltmetru
5 - magnet permanent
6 - bobină de inducţie
7 - galvanometru

9.2. Analiza termică diferenţială (ATD)

Principiul metodei analitice termice diferenţiale aparţine lui Le Chatelier care, în articolul intitulat "De l'action de la chaleur sur les argiles" descrie, pentru prima dată o tehnică nouă de studiu a argilelor şi a mineralelor, prin examinarea curbelor temperatură funcţie de timp, în timp ce sub-

stanţele erau încălzite la temperaturi ridicate.

In analiza termică diferenţială efectele calorice datorate modificărilor chimice sau fizice, sînt înregistrate ca o funcţie a temperaturii sau de timp, în timp ce substanţa este încălzită cu o viteză liniară.

Efectele termice pot fi sau endoterme sau exoterme şi sînt datorită unor fenomene fizice ca topire, schimbarea structurei cristaline, vaporizare, fierbere, sublimare, distrugerea reţelei cristaline şi altele. Efecte entalpice pot fi cauzate de unele reacţii chimice ca disociere sau descompunere, deshidratare, oxidare şi reducere, combinaţii directe, reacţii de înlocuire etc.

Cele mai multe din tranziţiile sau reacţiile enunţate mai sus produc efecte entalpice endoterme, cu excepţia reacţiilor de oxidare, a unor reacţii de descompunere, şi a unor inversiuni de structură cristalină, care dau efecte entalpice externe.

Efectele termice asociate cu modificările fizice şi chimice enunţate mai sus, sînt măsurate printr-o metodă diferenţială în care, temperatura probei este continuu comparată cu temperatura unui material de referinţă termic inert (αAl_2O_3).

Această diferenţă de temperatură, sau temperatură diferenţială, DT este înregistrată ca o funcţie a temperaturii materialului de referinţă sau de timp, presupunînd că temperatura cuptorului variază liniar funcţie de timp.

Schema de principiu, a montajului termodiferenţial este dată în Fig.64.

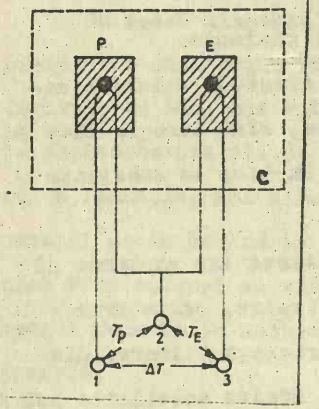


Fig.64 Principiul de măsurare a temperaturilor în montajul termodiferenţial al termocuplelor:
P - termocuplul introdus în probă
E - termocuplul introdus în materialul de referinţă (αAl_2O_3) inert
T_p - temperatura probei
T_E - temperatura substanţei inerte
C - cuptor

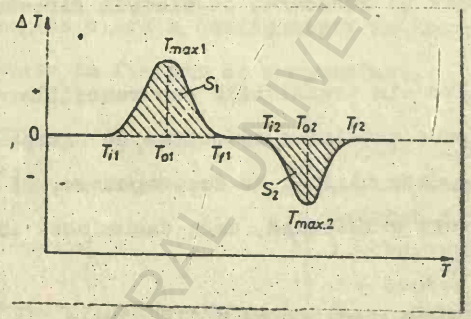


Fig.65 Curba ATD: analiza termică diferenţială: Caracteristicile curbei; T_i - temperatura începutului procesului; T_f - temperatura sfîrşitului procesului; T_{max} - temperatura maximă dată de efectul termic exoterm ($T_{max\ 1}$) sau endoterm ($T_{max\ 2}$); T_o - temperatura etalonului; $T_{max}-T_o$ - temperatura diferenţială maximă; S-suprafaţa picurilor

Dacă presupunem că fluxul de căldură este egal în tot spaţiul din interiorul cuptorului, în lipsa oricărui fenomen de natură fizică sau chimică, atît în probă cît şi în materialul inert, diferenţa de temperatură este egală cu zero şi aparatul de înregistrare va înregistra aşa zisa linie de

bază, ca funcţie de timp şi temperatură, $\Delta T=0$.

Dacă o fază se modifică, sau în probă se produce o reacţie chimică care are loc cu degajare sau cu absorbţie de căldură, gradientul de temperatură faţă de materialul de referinţă se modifică. In acest caz, variaţia de temperatură va fi înregistrată ca o diferenţă de forţă electrometrice, deviind de la linia de bază $\Delta T=0$. Sensul devierii faţă de linia de zero este determinat de gradientul de temperatură dintre probă şi materialul de referinţă, arătînd totodată natura procesului termic care se produce. Transformările care apar în proba de analizat şi care implică procese endo sau exoterme dau devieri negative sau pozitive ale diferenţei de temperatură ΔT faţă de linia arbitrară de zero ($\Delta T=o$).

Importanţa analizei termodiferenţiale ATD constă în faptul că fiecare substanţă sau mineral are o curbă ATD caracteristică. Fiecare substanţă va da o curbă a căror număr, formă şi poziţie a diferitelor picuri endoterme şi exoterme va servi ca un mijloc la identificarea calitativă a substanţei respective.

Deoarece suprafaţa delimitată de pic este proporţională cu cantitatea de căldură corespunzătoare transformării termice, ATD este folosită pentru determinări semicantitative sau în unele cazuri pentru determinări cantitative a entalpiei de reacţie. De asemenea, din cauză că entalpia de reacţie este proporţională cu cantităţile de substanţă care reacţionează, tehnica poate fi folosită la evaluarea cantitativă a cantităţilor de subătanţe prezente, dacă este cunoscută entalpia de reacţie.

Una din defecţiunile analizei ATD este natura empirică a curbei rezultate datorită condiţiilor experimentale folosite.

Curba este sensibilă la unele variabile ca, atmosfera din cuptor, viteza de încălzire, mărimea granulelor, tasarea probei în creuzet şi altele.

9.3. Derivatografia termică

F.Paulik, J.Paulik şi L.Erdey, pornind de la ideea că totuşi măsurarea, în acelaşi timp, a modificărilor în greutate şi a variaţiei de căldură în probă ar aduce avantaje mari, au reunit cele trei tehnici experimentale expuse anterior, într-un ansamblu instrumental unitar.

După cum s-a văzut, cu ajutorul analizei termice diferenţiale ATD se poate stabili uşor în ce mod se desfăşoară procesele termice. Cu ajutorul analizei termogravimetrice TG şi analizei termogravimetrice diferenţială se poate stabili exact ce modificare de greutate intervine în probă, în cursul încălzirii.

Acest ansamblu instrumental unitar, denumit de autorii sumenţionaţi "Derivatograf", măsoară simultan temperatura probei, temperatura substanţei termice inerte, temperatura cuptorului (curbă), diferenţa de temperatură dintre probă şi substanţa termică inertă în momentul cînd au loc transformări termice (curba DTA), modificarea greutăţii probei în funcţie de temperatură (curbe TG) şi viteza modificării de greutate (curba DTG) în aceeaşi probă şi în aceeaşi unitate de timp.

Construcţia schematică a "Derivatografului" Paulik, Paulik şi Erdey este redată în Fig.66.

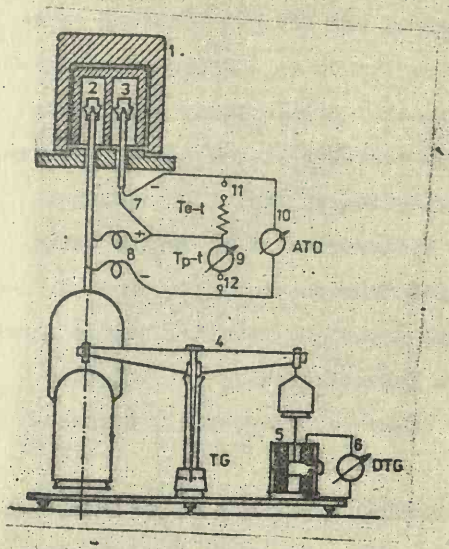


Fig. 66 Schema unui derivatograf

Derivatograful lucrează complet automat şi înregistrează cele patru curbe (T,TG, DTA şi DTG) pe o hîrtie sensibilă la lumină, fixată pe un cilindru rotativ, mişcat de un motor electric, cu o viteză constantă de rotire. Proba de cercetat se află în creuzetul 2 etalonul în creuzetul 3 care sînt încălzite de cuptorul 1, a cărui temperatură creşte uniform în unitatea de timp. Pe braţul balanţei 4 se află un semnal luminos care prin intermediul unei lentile este transmisă pe hîrtia fotografică, curba TG. In partea opusă a balanţei se află bobina de inducţie fixată pe braţul opus probei de cercetat, în cîmpul omogen al magnetului permanent 5. Cîmpul de forţă al magnetului induce în bobină un curent de inducţie, a cărei tensiune este proporţională cu viteza de mişcare a balanţei. Semnalul luminos al galvanometrului 6, legat de polii bobinei, trasează pe aceeaşi hîrtie fotografică, curba DTG.

Afară de aceasta, aparatul mai măsoară simultan şi efectele endotermice sau exotermice ce se desfăşoară sub acţiunea energiei termice. Creuzetul care conţine proba este astfel alcătuit, încît sudura termocuplului 8 se află în interiorul probei, exact la atingerea cu fundul creuzetului. Acest termocuplu este legat diferenţial cu al doilea termocuplu 7 a cărei sudură se află într-un al doilea creuzet, identic cu primul şi care este umplut cu material termic inert, αAl_2O_3. Semnalul luminos al galvanometrului 10, legat de polii termocuplelor (legaţi între ei diferenţial) trasează curba ATD.

Deoarece scopul experimental este de a se determina la ce temperatură au loc transformările în probă, între polii termocuplelor s-a introdus un al treilea galvanometru, care prin semnalul său luminos, trasează curba T.

Această curbă a temperaturii, curba T, poate fi valorificată numai atunci cînd pe hîrtia fotografică se imprimă fotografic, o scară calibrată de temperatură.

Calibrarea scalei de temperatură se face cu ajutorul unui dispozitiv special, fie înainte fie la sfîrşitul determinării. In acest fel se obţine derivatograma termică. Un exemplu de astfel de derivatogramă este dată în Fig.67.

BCU IAŞI / BIBLIOTECA UNIVERSITARĂ

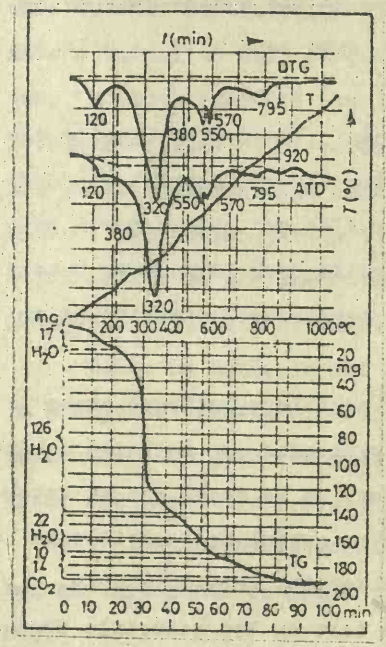


Fig.67 Exemplu de derivatogramă

9.4. Interpretarea curbelor termice

Aliura curbelor termice permite caracterizarea complexă a proceselor declanşate în masa probei cercetate, prin variaţia temperaturii acesteia.

Informaţiile furnizate de curbele termice se referă la domeniile de stabilitate termică, la transformările posibile şi la punctele şi intervalele acestora precum şi la cinetica lor. Curbele TG dau informaţii asupra variaţiilor de masă, sensul acestora şi intervalul de temperatură în care au loc. In condiţii experimentale constante, panta curbei permite caracterizarea cineticii reacţiei care a determinat variaţia de masă.

Intrucît curba TG redă efectele globale ale încălzirii asupra sistemului cercetat, există posibilitatea ca două

procese care se suprapun parţial să nu fie scoase complet în evidenţă. Derivata curbei TG, DTG, este sensibilă la cele mai mici inflexiuni ale curbei TG.

Intr-o probă cu mulţi componenţi, reacţiile termice care se desfăşoară strîns legate între ele sau parţial suprapuse, prezentînd o mobilitate continuă de variaţie a masei pe curba TG, apar pe curba DTG despărţite, sub forma unor puncte de inflexiune; ceea ce permite ca reacţiile respective să se poată deosebi clar.

Dispozitivele instrumentale care înregistrează curba DTG pe baza inducţiei magnetice, sesizează cea mai mică schimbare în viteza de modificare a masei şi de aceea aceste determinări sînt cele mai indicate pentru astfel de reacţii care nu se pot determina cu ajutorul gravimetriei termice simple.

Domeniile de temperatură în care au loc reacţiile chimice se pot stabili mult mai bine şi mai exact cu ajutorul curbei DTG decît cu ajutorul curbei TG.

Curbele TG pot arăta cel mult intervalele de temperatură care indică începutul şi sfîrşitul reacţiei, cu ajutorul curbei DTG, însă ele indică felul în care se desfăşoară procesele termice şi la ce temperaturi au loc unele schimbări în aceste procese termice.

Cu ajutorul curbei ATD se poate stabili în primul rînd diferenţa de temperatură dintre proba cercetată şi substanţa termic inertă (αAl_2O_3) ceea ce arată dacă procesul s-a produs cu degajare de căldură (proces exoterm) sau cu absorbţie de căldură (proces endoterm); în al doilea rînd cu ajutorul ei se poate afla temperatura caracteristică a procesului termic respectiv. La stabilirea temperaturilor unui anumit efect

termic se iau în considerație, trei valori și anume: temperatura de vîrf al efectului și temperaturile celor două baze. Aceste valori se compară cu datele obținute pe probe etalon sau, în lipsa acestora, cu datele existente în literatură. Trebue menționat că pe curbele ATD se pot determina cu precizie numai temperaturile caracteristice ale vîrfului efectului termic, iar temperaturile de început și de sfîrșit ale efectului termic se pot determina numai cu aproximație din cauza nesiguranței liniei de bază.

Linia de bază, în tot domeniul de temperatură utilizat în analizele termice diferențiale, ar trebui să fie o dreaptă orizontală, în practică însă ea deviază de la această liniaritate, din următoarele cauze:

1. Conductibilitatea termică și căldura specifică a probei nu corespunde cu aceea a materialului termic, inert folosit.

In acest caz galvanometrul care înregistrează curba ATD indică o diferență de temperatură între materialul inert și probă.

2. Pe măsură ce în proba încălzită se produc modificări, conductibilitatea termică specifică a probei se modifică. Acest fapt se observă prin faptul că curba ATD nu se mai întoarce pe nivelul pe care a fost înainte de efect, ci rămîne mai jos sau se ridică mai sus. Această deviere a liniarității curbei ATD are loc ca urmare a proceselor chimice și fizice ce au avut loc în probă.

3. Neuniformitatea de încălzire a cuptorului electric datorită nerepartizării uniforme a rezistenței electrice de încălzire, face ca între probă și materialul inert să apară

o diferenţă de temperatură. Acest fapt se observă prin deplasarea liniei de bază de la orizontală într-o direcţie sau alta.

4. Nerealizarea unei simetrii termice a instalaţiei de încălzire; creuzetul cu proba sau locaşul pentru probă din creuzet primeşte la început energia termică prin conductibilitate termică de la cuptor şi apoi prin radiaţie.

In tabela 22 sînt sintetizate principalele transformări detectabile prin analiza termică.

T a b e l a 22

Transformările care pot fi puse în evidenţă prin analiză termică

Fenomen	TG		ATD	
	DG < 0	DG > 0	DT < 0	DT > 0
Topire	-	-	+	-
Evaporări, sublimări	+	-	+	-
Cristalizări	-	-	-	+
Adsorbţie	-	+	-	+
Absorbţie	-	+	+	-
Transformări polimorfe	-	-	+	+
Reacţii în fază solidă	-	-	+	+
Deshidratări	+	-	+	-
Descompuneri termice	+	-	+	-
Oxidări	-	+	-	+
Reduceri în atmosferă gazoasă	+	-	+	-
Reacţii de oxidoreducere	+	+	+	+

Interpretarea concomitentă a curbelor DTD, TG, DTG

Intreprinderea concomitentă a celor trei tipuri de curbe termice poate face din două puncte de vedere: pe de o parte

a modificării masei, iar pe de altă parte al modificării conţinutului de căldură.

La interpretarea concomitentă a curbelor termice se pot deosebi următoarele cazuri:

1. Cînd se constată că în urma încălzirii unui produs sînt înregistrate modificări termice numai pe curba ATD, în timp ce curbele TG şi DTG, nu indică nici o modificare de greutate, atunci se poate trage concluzia că proba a suferit numai transformări de natură fizică sau reacţii chimice fără modificare de masă.

2. Cînd toate cele trei curbe termice arată o modificare chimică ce are loc la o temperatură bine definită, iar după această modificare curbele termice arată o constantă, adică se prezintă ca o linie orizontală, atunci produsul nou format în urma reacţiei termice este stabil.

3. Cînd curba ATD, pe de o parte, şi curbele TG şi DTG pe de altă parte sînt diferite ca formă şi desfăşurare, deci indică modificări termice diferite, înseamnă că acestea au luat naştere ca rezultat al efectelor termice a două sau mai multe reacţii chimice sau prin reacţii chimice combinate cu modificări fizice.

In acest caz curbele TG şi DTG înregistrează fie una fie mai multe din aceste reacţii, dar numai pe cele care au loc cu modificarea masei, pe cîtă vreme curba ATD înregistrează suma totală a reacţiilor chimice şi a transformărilor fizice.

Ca o exemplificare practică a interpretării concomitente a curbelor ATD, TG, DTG se arată cum pe baza derivatogramei dată în Fig. 68, se calculează conţinutul de dolomit dintr-o probă de argilă caolinitică.

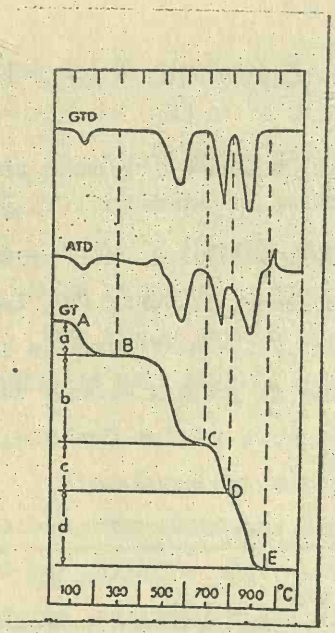


Figura 68 Curbele termice ale unei argile caolinitice în amestec cu dolomitul

Din punctele de inflexiune superioare ale fiecărui efect termic, înregistrat pe curba DTG, se duc drepte perpendiculare pe curba TG. Aceste perpendiculare împart curba TG în segmente proporţionale fiecărui efect termic în parte, corespunzătoare fiecărei pierderi de masă cauzate de reacţia respectivă.

Raportul dintre înălţimea totală, în mm de la A la E care corespunde pierderii totale de masă şi fiecare segment în parte (A-B, B-C, C-D şi D-E) dă conţinutul pierderii de masă ce revine fiecărui efdot termic, respectiv fiecărei reacţii chimice.

Pierderea totală de masă în intervalul A-E este a+b+c+d [mm] = X%.

Pierderea de masă datorită mineralelor argiloase în intervalul A-B-C este: a+b[mm] = Y%.

Pierderea de masă datorată descompunerii $MgCO_3$ după reacţia $MgCO_3 \rightarrow MgO+CO_2$, în intervalul C-D este: c[mm]= 2%.

Pierderea în greutate datorită descompunerii $CaCO_3$ după reacţia $CaCO_3 \rightarrow CaO+CO_2$ care are loc în intervalul D-E este d[mm]= U%.

Pe curba ATD în afară de efectele endotermice corespunzătoare pierderilor de masă datorită prezenţei mineralelor argiloase şi descompunerii $MgCO_3$ şi $CaCO_3$ se mai observă două efecte exoterme, care nu sînt însoţite de modificări de masă.

Primul efect exotermic, situat la 460°C, se datoreşte prezenţei în probă a oxizilor de fier care au suferit o transformare polimorfă, iar al doilea efect exotermic, situat la 960°C se datoreşte unei reorganizări structurale a caolinitului deshidratat, prezent în probă.

9.5. APARATURA

Aparatura utilizată pentru efectuarea analizelor termice este compusă din balanţa propriu-zisă, un cuptor şi un sistem sensibil de înregistrare pentru trasarea curbelor TG, DTG, ATD.

Balanţele folosite pot fi împărţite în două categorii: balanţa cu punct de zero (cu echilibrare mecanică sau electrică) şi balanţa de deflecţie (balanţe de torsiune, cu arc spiral etc).

Balanţele cu punct de zero sînt prevăzute cu un element sensibil care detectează orice deviere a balanţei şi care comandă aplicarea unei forţe proporţională cu schimbarea în greutate, pentru a întoarce balanţa la punctul de zero. Forţa care restabileşte punctul de zero este legată printr-un traductor la un

inscriptor. Aceste balanţe cu punct de zero sînt adaptabile la lucrul sub vid.

Balanţele de deflecţie sînt balanţe analitice convenţionale prevăzute în dispozitivul de înscriere a modificării greutăţii (inscriptor sau sistem fotografic).

Construcţia şi controlul cuptorului are mare importanţă; trebue să fie astfel construit încît să permită programarea liniară a temperaturii sau fixarea la o anumită temperatură, independent de modificările exterioare.

Cuptoarele folosite sînt cuptoare cu rezistenţe electrice a căror izolare limitează la maximum pierderile de căldură în exterior. Temperatura maximă de lucru este limitată de materialul rezistenţei electrice.

După natura rezistenţei electrice cuptoarele se pot clasifica în cuptoare cu rezistenţă metalice care permit obţinerea unor temperaturi de maximum 1200°C şi cuptoare cu rezistenţe din materiale nemetalice.

Rezistenţele metalice sînt confecţionate din aliaje binare (Cr-Ni), ternare (Cr-Al-Fe sau Cr-Ni-Fe) sau cuaternare (Cr-Al-Fe-Co). Pentru temperaturi mai ridicate, pînă la 1700°C se folosesc rezistenţe electrice din metale pure Pt, Mo, Ta, W, însă aceste rezistenţe necesită o atmosferă controlată sau vid, şi anumite condiţii în ceea ce priveşte suportul refractar pe care sînt bobinate. De ex. rezistenţa de Mo impune folosirea unei atmosfere de hidrogen amestecat cu azot sau amoniac, iar suportul refractar pe care este înfăşurată rezistenţa de platină trebue să fie lipsit de cuarţ sau silicaţi pentru a se evita degradarea la cald datorită formării

Materialele nemetalice folosite ca rezistenţă pot fi oxizi refractari - Al_2O_3, MgO, TiO_2, ZiO_2 - pînă la temperaturi de maximum 1700°C deasupra cărora se descompun sau se volatilizează şi rezistenţe neoxidice. Dintre acestea cele mai folosite sînt rezistenţe de carborund (utilizabil în aer pînă la 1700°C), grafit pur (pînă la 3000°C) şi Mo Si_2 (folosibil pînă la 1500°C).

Durata lor de funcţionare este determinată de puritatea atmosferei inerte sau reducătoare în care trebue să funcţioneze.

Termocuplale sînt în mod exclusiv din Pt, Rh-Pt şi permit temperaturi maxime de 1500°C. Suportul probei precum şi amplasarea probei şi a etalonului diferă în funcţie de metoda folosită precum şi de detaliile constructive ale aparatului.

Inscriptorul trebuie să fie capabil să înscrie în mod continuu curbele T, TG, DTG şi DTA.

Aparatura utilizată pentru efectuarea analizelor termice trebue să îndeplinească următoarele condiţii:

1. Termobalanţa trebue să fie capabilă să înregistreze continuu modificarea masei probei studiate funcţie de temperatură şi timp.

2. Viteza de încălzire a cuptorului să fie liniară şi reproductibilă.

3. Zona caldă din cuptor să fie uniformă, creuzetul să se plaseze totdeauna în această zonă. Aceasta este deosebit de important la balanţele de diflecţie deoarece creuzetul trebue să se deplaseze totdeauna în zona caldă a cuptorului.

4. Instalaţia să permită următoarele:

- variaţii ale vitezei de încălzi

- încălzire în atmosferă controlată, de gaz inert, atmosferă oxidantă sau reducătoare.

- încălzire în vid

- variaţii în vitezele de înregistrare

- posibilitatea de lucru în condiţii izoterme.

5. Efecte fizice ca curenţi de radiaţii şi convecţie, efecte magnetice provocate de bobinajul cuptorului să nu influenţeze asupra mecanismului balanţei.

Nu trebuie să apară nici o influenţă între conductibilitatea sau proprietăţile magnetice ale probei şi înfăşurarea cuptorului. Posibilele reacţii chimice ale gazelor folosite sau ale gazelor rezultate în urma descompunerilor termice trebuesc eliminate prin construcţia cuptorului şi prin materialele folosite.

6. Orice proprietate fizică a probei care poate influenţa reproductibilitatea rezultatelor. Caracteristicile fizice cu o influenţă mai pronunţată sînt:

- cantitatea (masa şi volumul) probei;

- mărimea particulelor;

- gradul de compactizare;

- proprietăţile termice ale probei (capacitate calorică, conductivitate termică, entalpii de transformare);

- gradul de cristalinitate;

- umflarea sau contracţia probei în timpul încălzirii;

- difuzia gazelor rezultate în procesele de descompunere în probă etc.

9.6. Interpretarea calitativă a curbelor termice

Interpretarea calitativă a curbelor termice se bazează în special pe interpretarea curbelor ATD.

Metoda constă în compararea curbei probei cercetate cu curbele ATD ale unor compuşi puri. Pentru sistemele cu un singur component, identificarea este relativ simplă deoarece numărul de picuri este limitat şi posibilitatea suprapunerilor este redusă.

Pentru sistemele cu mai mulţi componenţi numărul transformărilor posibile şi evoluţia acestora este greu de prevăzut.

Metodele termice redînd efectul global al transformărilor, desfăşurarea mai multor procese simultane poate să ducă la efecte de amplificare sau de anulare reciprocă a semnalului înregistrat. Din aceste motive la studiul sistemelor cu mai mulţi componenţi se recomandă precalcinarea probei, ceea ce duce la eliminarea transformărilor ireversibile, identificarea în prima etapă reducîndu-se la recunoaşterea fazelor care prezintă transformări polimorfe enantiotrope.

Identificarea mineralelor prin ATD este larg răspîndită în mineralogie şi petrografie. Există cataloage şi lucrări care prezintă termogramele mineralelor mai răspîndite. Dintre acestea, lucrarea cea mai importantă este "Analiza termică a mineralelor de Dumitru N.Topor Ed. tehnică Bucureşti 1972.

Sub aspect practic identificarea compoziţiei mineralogice a unei probe se face parcurgînd următoarele etape:

1. Stabilirea semnului efectului termic, endoterm sau exoterm.

2. Determinarea temperaturilor caracteristice fiecărui efect în parte. La stabilirea temperaturilor unui efect termic

se iau în considerație cele trei temperaturi și anume: temperatura de vîrf a efectului și temperaturile celor două baze.

3. Compararea datelor obținute cu date obținute pe probe etalon sau în lipsa acestora cu datele din literatură.

Trebuie să se țină seama că pe curbele ATD se pot determina precis, numai temperaturile caracteristice ale vîrfului efectului; temperaturile de la începutul și sfîrșitul efectului termic se pot determina numai cu o exactitate limitată din cauza nesiguranței liniei de bază.

9.7. Determinări cantitative

Folosirea curbelor TG la determinarea compoziției cantitative a unui sistem cu un component și în multe cazuri la sisteme cu mai mulți componenți a intrat în practica curentă. In cazul sistemelor cu mai mulți componenți în a căror termograme, etapele de descompunere nu sînt complet separate pe curba TG, pentru calcularea compoziției se folosește suprafața care corespunde fiecărei etape de pe curba DTG.

Intr-un sistem care nu prezintă variații de greutate în cursul încălzirii, determinarea concentrației fazelor se poate realiza prin măsurarea suprafețelor picurilor caracteristice din curbele ATD.

Pentru determinări cantitative se folosește metoda diluării și trasarea curbei de etalonare. Această metodă constă în prepararea de amestecuri sintetice, analoage componenților căutați. In aceste etaloane se adaugă componentul în diverse proporții, luîndu-se întotdeauna aceeași cantitate de probă în analiză.

Pe curbele obținute se măsoară exact suprafața efectului termic, corespunzătoare componentului căutat și valoarea obținu-

tă se înscria pe grafic.

Pentru determinarea suprafeţei efectului termic se poate folosi una din următoarele trei metode:

1. Planimetrarea foarte exactă a suprafeţei efectului termic.

2. Se copiază pe hîrtie milimetrică sau pe calc (de grosimi uniforme) efectul termic dorit şi apoi se decupează efectul termic copiat, iar bucăţile de hîrtie decupate se cîntăresc la balanţa analitică.

3. Prin folosirea unei diagrame speciale, care se aplică peste efectul termic şi prin însumarea lungimii segmenţilor cuprinşi în aria efectului termic se determină direct concentraţia

După ce s-au efectuat analizele pe amestecurile cunoscute, se efectuează analiza probei necunoscute şi exact în acelaşi mod ca şi la etalonare se determină suprafaţa efectului termic, citindu-se pe grafic cantitatea componentului căutat. Este foarte greu de determinat raportul între două suprafeţe suprapuse parţial, ca urmare a două efecte termice care parţial se suprapun. In aceste cazuri dacă nu există alte efecte termice ale componentului căutat, trebue să se renunţe la o determinare cantitativă.

In fig. 69 se prezintă spre exemplu curbele de etalonare pentru determinarea goethitului (1) şi gibbsitului (2) din amestecul lor, prin măsurarea suprafeţei picului endoterm corespunzător deshidratării.

Prezenţa în amestec a Fe_2O_3 şi Fe_3O_4 nu influenţează precizia determinării.

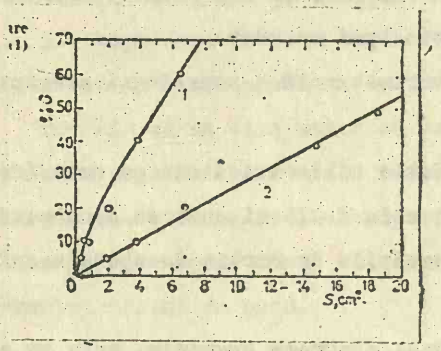


Fig.69 Curba de etalonare pentru dozarea goethitului (1) şi gibbsitului (2)

Sergorodskii C.D. Ukrainskii Himiceskii Jur. 2,1953

Sementovskii B.L. Laboratorul de uzină 22, 1, 1956.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BIBLIOGRAFIE

Borchandt H.J., Thomson B.A.J. Amer. Chem.Soc. 82,563o(196o)

Campbell C, Gordon S., Smith C.L. - Anal.Chem.31, 188(1958).

Duval C. - Inorganic Thermogravimetric Analysis Elsevier, Amsterdam, 1953.

Freeman E.S., Carroll B., J.Phys. Chem.,62,394(1958)

Garn P.D., Flaschen S.S. - Anal. Chem., 29, 271(1937)

Garn P.D., Kessler I.E. - Anal.chem., 32, 1563 (1960)

Horowitz H.H. şi Metzger G., Analyt. Chem. 31, 1464 (1963)

Le Chatelier, Bull Soc. Franc Min., 10, 2o2(1887)

Liptay G. editor. Atlas of thermoanalytical Curves, Akademiai klado, Budapest.

Paulik J., Paulik F., Erdey L - Anal. Chem. Acto, 34, 419 (1966); Nature 174, 885 (1954), Z.f. anal. chem., 16o, 321 (1958).

Schultze D. - Differentialthermoanalyse - VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1969.

Sergorodskii C.D. - Ukrainskii Himiceskii Jur., 2, 1953.

Sementovskii B.L. - Laboratorul de uzină 22, 1, 1956

Todor N.D. - Analiza termică a mineralelor, Ed.Tehnică, Bucureşti, 1972.

Treiber F. - Prelucrarea materialelor petrografice, Ed.Did.şi Ped. Bucureşti, 1967.

Zussman Editor. Physical Methods in Determinative Mineralogy Academic Press London, New-York, 1977.

Becherescu D., Cristea V., Marx Fr., Menessy I.şi Vinter Fr.- Metode fizice în chimia silicaţilor.

Ed.şt.şi enciclopedică, Bucureşti, 1977.

BCU IAŞI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

10. MICROSCOPIA ELECTRONICA

In ultimii zece ani rolul microscopului electronic în studiile mineralogice a crescut foarte mult, instrumentul permiţînd descoperirea de noi date asupra proprietăţilor mineralelor. Dezvoltarea acestei tehnici a fost stimulată de punerea la punct de noi metode de preparare a probelor şi de posibilităţile instrumentului de a studia un domeniu extins de probleme mineralogice.

Principala aplicaţie a microscopului electronic în acest context se referă la studiul microstructurii mineralelor, la studiul rocilor formate din granule foarte fine şi la studiile experimentale de mineralogie şi petrografie. Se pare că microscopul electronic nu poate fi înlocuit la studiile reacţiilor care se produc între granule foarte fine, în special în primele momente ale transformărilor, procese care au loc în minerale.

Microscopul electronic poate fi folosit la studierea defectelor în reţeaua cristalină a mineralelor în care caz, operatorul trebuie să fie familiarizat cu teoria difracţiei electronului, cu analiza efectelor de contrast datorită difracţiei electronului asociate cu defecte de reţea. Cel mai important aspect al teoriei optice electronice, este legat de originea efectelor de contrast datorită difracţiei electronilor în materialele cristaline.

Aceste contraste apar datorită faptului că în straturile cristaline foarte subţiri, difracţia electronilor este foarte puternică şi, în consecinţă, intensitatea observată depinde de orientarea corectă a probei.

Microscopul electronic de transmisie este asemănător microscopului obişnuit, cu deosebirea esenţială că razele luminoase sînt înlocuite cu fascicole de electroni produse de un tub

catodic, iar lentilele optice sînt înlocuite de cîmpuri electronice "lentile electrostatice" sau de cîmpuri magnetice "lentile magnetice".

In fig.70 este dată reprezentarea schematică a drumului razelor de lumină într-un microscop obişnuit (A) şi a fluxului de electroni în microscoape electronice construite după principiul electronic (B) şi electromagnetic (C).

Electronii sînt produşi de un filament de wolfram încălzit în vid la o temperatură de 2500°K Fig.72. Dacă în dreptul filamentului de wolfram se realizează un cîmp electric de o intensitate suficient de mare, care să nu permită o încărcare a spaţiului (o diferenţă de potenţial de 40-100 KV dintre filamentul de wolfram, catoda, şi o anodă legată de pămînt) se obţine o densitate de curent electronic (j) dată de relaţia:

$$j = AT^2 e^{-\frac{e}{KT}}$$

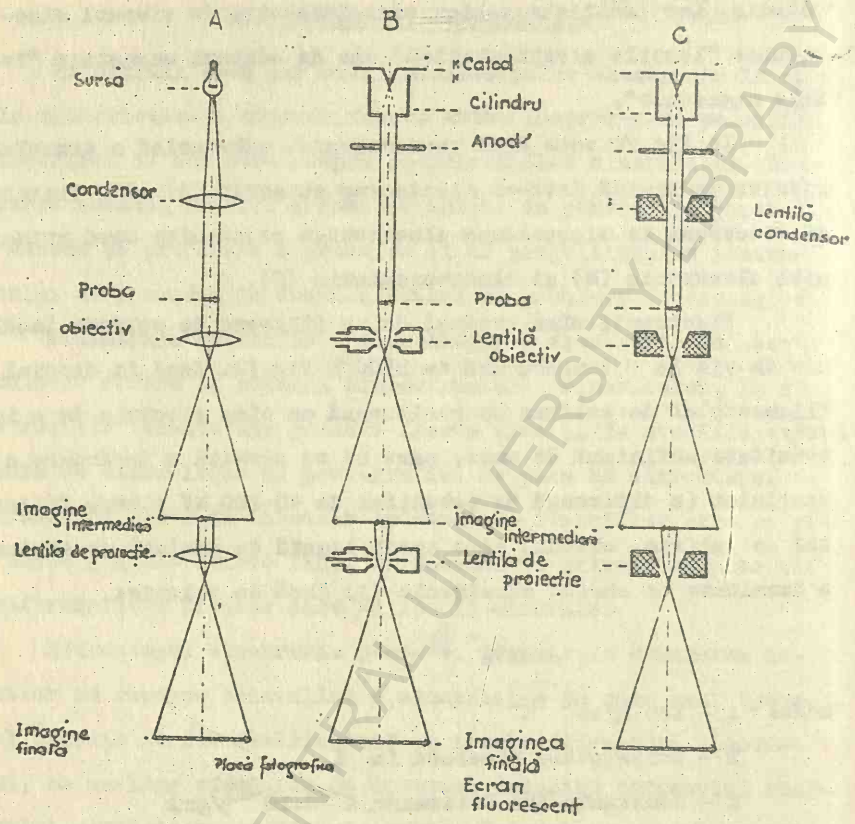
unde: A - 120 $A/cm^2\ {}^oK^2$

T - temperatura absolută în K

K - constanta lui Beltzmann $1{,}38.10^{-23}$ J/grd

Sub sursa de electroni (1) se află pentru realizarea unei intensităţi cît mai mari de electroni pe probă (3), un condensor (2). Imediat sub probă se află obiectivul microscopului (4),care focalizează electronii trecuţi prin obiectiv şi dă imaginea mărită a obiectului (5).

Această imagine este din nou mărită printr-o lentilă intermediară (6) şi este proiectată pe un ecran fluorescent sau pe o,placă fotografică (8).



A = Microscop obișnuit
B = Microscop electronic electrostatic
C = Microscop electronic electromagnetic

Fig.70 Reprezentarea schematică a drumului razelor într-un microscop obișnuit (A) și în microscoape electronice construite după principiul electrostatic (B) și electromagnetic (C)

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

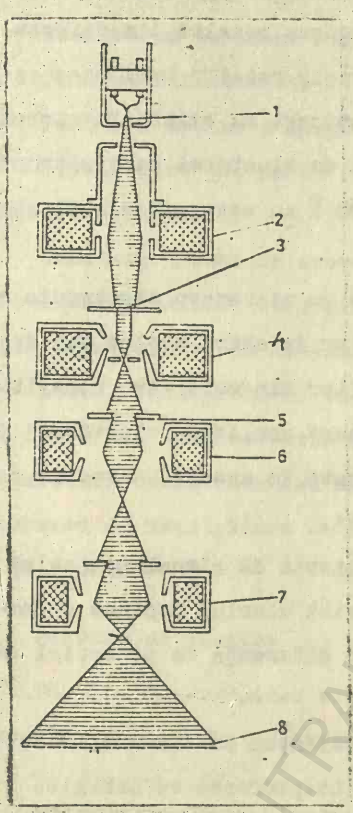


Fig.71 Principiul constructiv al unui microscop electronic

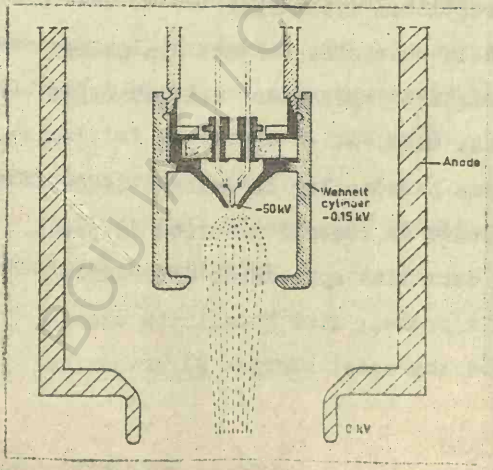


Fig.72 Exemplu de tun electronic cu filament de Wolfram

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

10.1. Formarea imaginii

Intr-un microscop obişnuit imaginea rezultă din diferenţele în absorbţia, refracţia şi reflecţia razelor luminoase care trec prin probă. O situaţie asemănătoare nu există în microscopie electronică deoarece fasciculul de electroni care pătrunde în probă pînă la o adîncime de 300-400 Å nu este apreciabil absorbit de proba propusă cercetării.

Contrastul în imaginea dată de un microscop electronic rezultă în urma împrăştierii electronilor de către nuclee sau de către stratele de electroni ale atomilor din care este constituită proba. După ce părăsesc proba supusă analizei, electronii formează un con a cărui axă este îndreptată în aceeaşi direcţie ca şi aceea a fluxului de electroni iniţiali.

Electronii sînt împrăştiaţi elastic de cîmpul nucleului atomului fără pierdere de energie. Unghiul conului depinde de numărul atomic (Z) al elementului şi de diferenţa de potenţial de accelerare a electronilor (u).

Electronii sînt împrăştiaţi neelastic de electronii de pe stratele de electroni a atomilor, cu pierdere de energie.

Unghiul de împrăştiere, este mai mare pentru împrăştierea elastică decît pentţu împrăştierea neelastică.

Din aceste motive, probele care sînt compuse din atomi cu numere atomice Z mari, prezintă o împrăştiere mai puternică decît acelea cu mase atomice mai mică.

Căldura rezultată în urma pierderilor de energie datorită împrăştierilor neelastice poate da reacţii nedorite în probă.

Fluxurile de electroni care sînt apreciabil divergente din cauza densităţii ridicate a probei, sînt focalizate deasupra planului imaginii din cauza aberaţiei sferice şi cromatice

a lentilelor din care este format obiectivul.

Rezultă un contrast slab şi o imagine difuză pe suprafaţa ecranului fluorescent.

Pentru a obţine o imagine clară şi contraste bune, lentilele obiectiv sînt prevăzute cu o diafragmă care îndepărtează radiaţiile parazitare.

Grosimea probei de asemenea influenţează împrăştierea electronilor, deoarece, cînd grosimea creşte, deschiderea conului razelor împrăştiate, de asemenea creşte.

Astfel dacă proba de compoziţie uniformă este luminată,, ea va apare mai subţire. Dacă două obiecte au aceeaşi grosime, acel care are densitatea mai mare, va fi mai întunecat. In general puterea de împrăştiere este proporţională cu produsul dintre masă şi grosime.

Sisteme de imagini

Funcţie de aranjarea elementelor optice în microscopul electronic, se pot obţine următoarele imagini.

1. Imaginea în cîmp luminos

In acest caz, obiectul apare ca o imagine întunecată într-un cîmp luminos. Fasciculul de electroni trece prin probă şi este parţial împrăştiat, funcţie de grosimea şi densitatea probei. Mulţi electroni sînt împrăştiaţi în afara limitei conului fasciculului de electroni dat de lentila obiectiv şi nu pot lua parte la formarea imaginii.

Electronii rămaşi sînt focalizaţi ca o imagine reală, de lentilele obiectivului.

2. Imaginea în cîmp întunecat

Obiectul apare ca o imagine luminoasă într-un cîmp întunecat. Imaginea în cîmp întunecat se obţine printr-o uşoară înclinare a fluxului de electroni sau prin modificarea diafragmei. Părţile din obiect cu densitate mai mare şi mai subţiri, deci care împrăştie mai puternic fasciculul de electroni, sînt mai strălucitoare.

Filmul pe care este prinsă proba, şi care împrăştie numai foarte slab fasciculul de electroni, va da o imagine întunecată.

Metoda imaginii cîmpului întunecat este folosită cu succes în cazul cercetării probelor cu contrast slab.

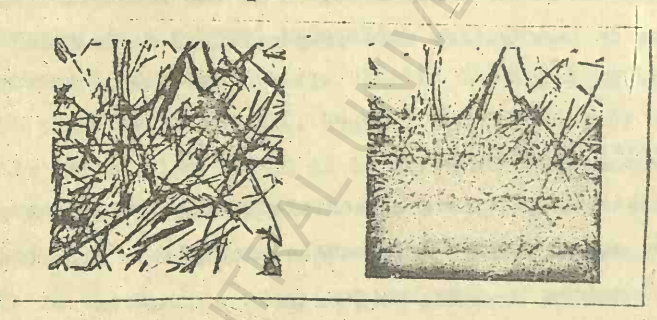


Fig.73 Exemple de imagini în cîmp luminos şi în cîmp întunecat

10.2. Prepararea probelor

In acest paragraf sînt date numai metodele care permit prepararea probelor de granule foarte fine de sedimente.

Probele pot fi cercetate direct, sau indirect numai după ce s-a format replica. Metodele directe de cercetare urmăresc determinarea mărimii particulelor, grosimea relativă a particulelor şi impurităţilor, şi în unele cazuri figuri de interferenţă,

difracţie de electroni, suprafaţa cristalelor etc.

Metodele indirecte de cercetare sînt folosite pentru cercetarea suprafeţelor probelor masive şi compacte a secţiunilor subţiri de soluri şi de probe sensibile la vid şi la temperatură.

Prepararea suspensiilor de argile

Rezultatele cercetărilor la microscopul electronic depind de tratarea prealabilă a probelor de argile.

Cea mai bună metodă de preparare constă în a se face o suspensie de argilă în care particulele dispersate pot fi apoi identificate.

Cele mai multe minerale argiloase se prezintă sub forma de plăci care au tendinţa de a forma agregate.

In acest caz cel mai bun peptisator este un amestec de apă şi butilamină (1:700). După adăugarea de butilamină coeziunea dintre filmul suport al probelor şi picătura de suspensie este mai mare decît tensiunea de suprafaţă.

In acest fel suspensia se întinde peste filmul suport şi după evaporarea lichidului particulele sînt răspîndite uniform peste filmul suport al probei.

Cîteva mgr. de argilă sînt introduse într-un tub de sticlă de 5 cm lungime şi cu diametrul interior de 0,75 cm împreună cu 1,5 cm^3 butilamină (1:700). După 24 ore, sînt agitate timp de 5 minute. Luînd în considerare viteza de sedimentare a particulelor, cu o micropipetă se iau cîteva picături de la adîncimea unde particulele au dimensiuni mai mici de 2 u Această soluţie este în continuare diluată şi o picătură este pusă pe filmul suport al probelor.

In prezent există o gamă variată de suporturi pentru preparate, grile şi discuri confecţionate pe cale electrolitică din cupru, nichel, oţel inox, argint, aur, platină, molibden sau tungsten.

Grilele confecţionate prin ştanţare se pot realiza în laborator din plase foarte fine de cupru, nichel sau bronz fosforos. Inainte de ştanţare, benzile de plasă se curăţă şi se laminează. Grilele astfel obţinute, în diametru de 2,5 sau 3 mm se păstrează în vase închise, ferite de praf, iar în momentul întrebuinţării se acoperă cu pelicule organice sau anorganice.

Grilele electrolitice sînt de mai multe tipuri dintre care grile standard şi grile de identificare sînt folosite pentru determinarea argilelor. Ele sînt confecţionate din cupru sau aur şi ochiurile sînt în formă de patrat.

Grilele standard se caracterizează printr-o mare varietate a numărului de ochiuri într-o grilă, precum şi printr-o anumită lăţime a barelor şi a suprafeţei de explicare.

Criteriul internaţional de identificare a acestor grile este mesh-ul (Fig.74).

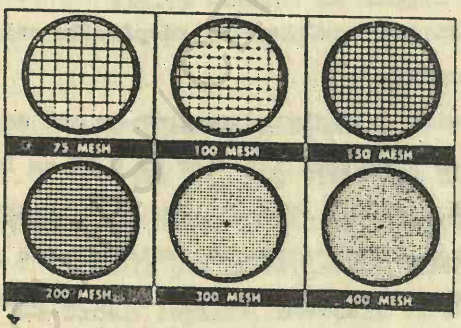


Fig. 58. — Seria de grile standard de la 75 la 400 mesh (după E.F. Fullam Inc.).

Fig.74 Seria de grile standard de la 75 mesh la 400 mesh

Grilele de 75, 100 şi 150 mesh se utilizează mai puţin, deoarece au ochiuri foarte mari şi pelicula de celodin sau formuar cu care sînt acoperite, dacă nu este întărită cu carbon, nu rezistă la bombardamentul cu fasciculul de electroni.

Ca suport pentru secţiunile cu probe de argile cele mai bune grile sînt cele 200 mesh acoperite cu peliculă organică.

Grilele de identificare au marginea solidă; ele prezintă specificaţii de referinţă în interiorul ochiurilor, pentru identificarea rapidă, la microscop, a unei zone de interes din preparat. Cele mai cunoscute sînt grilele Maxtaform, H_1, H_4, H_{10}, H_3 locator şi H_5 fagure sau grilele prevăzute cu cifre sau litere tip finder grid, cum sînt H_2 London 200, H_7 London 400 şi H_6 London fagure.

Ca suport pentru preparat se pot folosi, în afară de grile, discuri metalice cu diametrul de 3 mm, confecţionate din cupru sau nichel cu un orificiu central rotund, cu diametru de 0,6-1 mm, sau elipsoidal cu lungimea de 2 mm şi lăţimea de 0,6-1 mm.

Pelicule suport

Pentru ca grilele să devină un bun suport pentru preparat, acestea se acoperă cu pelicule organice foarte fine, transparente la fasciculul de electroni, a căror grosime nu trebuie să depăşească 200 Å.

Ansamblul grilă-peliculă constituie în prezent suportul ideal pentru preparat în microscopia electronică de transmisie.

Peliculele, care se obţin în laborator trebuie să îndeplinească următoarele condiţii:

1. Să nu se deterioreze la depunerea preparatului şi în timpul operaţiilor de spălare a acestuia.

2. Să fie lipsite de structură proprie în raport cu rezoluţia microscopului.

3. Să aibă grosimea uniformă

4. Să prezinte aderenţă mare deci să fie hidrofile

5. Să nu se încarce electric în timpul iradierii cu electroni.

6. Să fie complet netede pentru a nu permite interferenţe la metalizare.

7. Să fie stabile la vidul înalt din microscop şi la bombardamentul cu electroni.

Pelicule organice

Există o serie de materiale dizolvate în solvenţi organici care servesc ca pelicule organice în microscopia electronică însă, pentru studiul mineralelor argiloase sînt recomandate două pelicule organice, pelicula de colodiu (nitrat de celuloză) şi pelicula de Formvar

Pelicule de colodiu. Soluţiile de nitrat de celuloză în acetat de amil sînt cunoscute sub denumirea de soluţii de colodiu, zapon-lac sau parlodion. Colodiul sau dinitratul de celuloză este o celuloză cu un grad de nitrare mai scăzut, dizolvată în soluţie de eter. Spre a fi utilizat pentru pelicule el trebuie eliberat de eter şi apoi dizolvat în acetat de amil. Zaponlacul este o celuloză nitrată dizolvată în butil-amil acetat cu unele adaosuri iar Parlodianul este o soluţie standardizată de nitrat de celuloză în acetat de amil pentru pelicule, brevetat în S.U.A. Pentru obţinerea de pelicule se poate folosi oricare din tipurile de nitrat de celuloză în concentraţie de 1-2% sau în alt solvent.

Pentru obținerea peliculei de celodiu cel mai simplu procedeu este următorul: un cristalizor din sticlă curat, cu diametrul de 18-20 cm și înălțime de 7-8 cm se umple cu apă distilată proaspătă până aproape de marginea superioară. Apa distilată trebuie să fie proaspătă deoarece în apă veche se dezvoltă bacterii care pot contamina pelicula.

Utilizînd o micropipetă se lasă se cadă pe suprafața apei, de la o distanță mică, o picătură de soluție de celodiu 1%. Prin evaporarea solventului pe suprafața apei se formează pelicula de celodiu, care este extrem de fină și se poate vedea numai prin reflexie dacă fondul pe care se află vasul este negru. Cu ajutorul unei pensete fine grilele se introduc individual sub peliculă și apoi se ridică preluînd pe ele o porțiune din peliculă cu suprafața egală cu a grilei. Grilele astfel obținute se dispun pe o hîrtie de filtru în cutii. Petri, pînă la folosire. Pentru ca peliculele să fie perfect curate, se recomandă ca prima peliculă formată pe suprafața apei să fie înlăturată cu o pensetă, spre a îndepărta orice fel de particule microscopice căzute eventual pe suprafața apei, și numai a doua peliculă să fie depusă pe grile.

Un alt procedeu constă în utilizarea unei pîlnii Büchner de sticlă legată printr-un tub de plastic prevăzut cu clemă. În pîlnie se introduce o lamă de sticlă pe care se pune un număr mare de grile. Se introduce apă în pîlnie și se realizează pelicula așa cum s-a menționat. Prin deschiderea clemei apa se scurge încet și pelicula cade pe grile, după care lama cu grile se scoate și se păstrează la adăpost de praf.

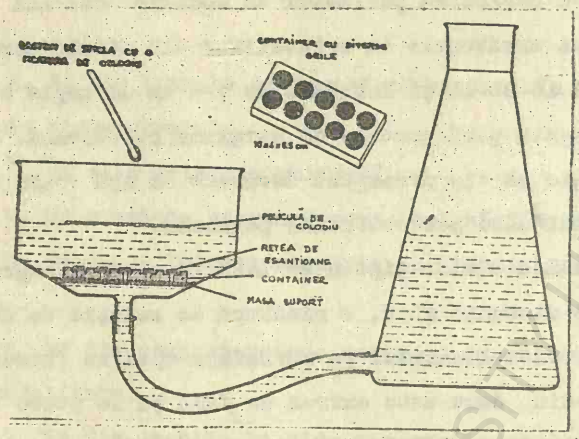


Fig.75 Reprezentarea schematică a modului de obţinere a peliculelor de colodiu

Pelicule de formvar. Polivinil-formaldehida cu denumirea comercială formvar, se prezintă sub forma unei pulberi albe solubilă în dioxan şi cloroform. Peliculele de formvar sînt mai rezistente decît cele de colodiu şi de aceea sînt preparate de specialişti.

Pentru obţinerea de pelicule de calitate se foloseşte o lamă de sticlă pentru microscopie optică, de preferinţă neutilizată, cu marginile şlefuite şi spălată cu apă şi cu săpun. Lama este apoi ştearsă cu o bucată de tifon pînă cînd este perfect curată şi uscată. Lama este introdusă într-o soluţie 0,1% de Formvar în dioxan, apoi se scoate şi se usucă pe o hîrtie de filtru. Cu o lamă de ras se taie pelicula pe ambele feţe ale lamei la o distanţă de 1-2 mm de margine, pentru a uşura desprinderea peliculei.

Pelicula se desprinde apoi prin introducerea lamei, înclinată sub un unghi de 45°, într-un vas cu apă distilată curată.

In prealabil pelicula poate fi tăiată în patrate cu latura de 3 mm. Grilele pot fi puse cu o pensetă pe fiecare peliculă. Cu ajutorul unei bucăţi de hîrtie de filtru, tăiată la dimensiunile unei lame de sticlă, se apasă peste grile şi grilele cu peliculă se scot din vas şi se pun la uscat într-o cutie Petri.

Peliculele obţinute prin această metodă prezintă variaţii de grosime determinate de viteza de scurgere a solventului pe lamă. Acestea se pot detecta uşor, prin reflexie, mişcînd un fascicul de lumină pe suprafaţa apei. Cînd pelicula prezintă nuanţe de argintiu, albastru, roşu sau verde înseamnă că este groasă şi nu poate fi utilizată.

Pelicule de carbon. Aceste pelicule se caracterizează printr-o rezistenţă mecanică deosebită la bombardamentul cu fasciculul de electroni şi sînt extrem de stabile în microscop, permiţînd examinări la trepte foarte înalte de mărire. In microscoapele electronice a căror putere de rezoluţie se situează la 3 Å şi sub această valoare, astfel de pelicule prezintă o granulaţie fină. Peliculele de carbon au grosimi de circa 100 Å, obţinerea lor se realizează în practică cu ajutorul aparatelor de metalizare, prin vaporizarea carbonului cu ajutorul unui arc voltaic realizat între doi electrozi de carbon de calitate spectrografică, pe o lamă obişnuită de microscop, curăţată cu alcool etilic de 70° acidulat cu HCl 1%.

Evaporarea trebuie să aibă loc la un vid înaintat, 10^{-5} Torr, cînd celor doi electrozi li se aplică un curent de ~80 A (Fig.76).

Peliculele de carbon, ca şi celelalte pelicule obţinute prin evaporare se pot detaşa uşor de pe lama de sticlă prin flotare în apă, lama de sticlă fiind tratată cu un strat foarte fin

de glicerină anhidră, uscată pe pentoxid de fosfor, înainte de a fi introdusă în metalizator. Fig.77.

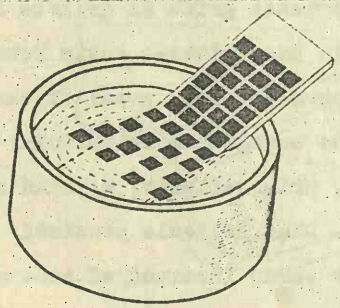


Fig.77 Separarea peliculelor de pe o lamă de sticlă

Glicerina fiind miscibilă cu apa eliberează uşor pelicula de carbon. Tot aşa de uşor se poate desprinde pelicula de carbon, dacă aceasta a fost depusă pe lame de sticlă acoperite cu celodiu sau formvar, iar desprinderea se realizează prin solvirea peliculei organice în acetat de amil, cloroform, dioxan etc.

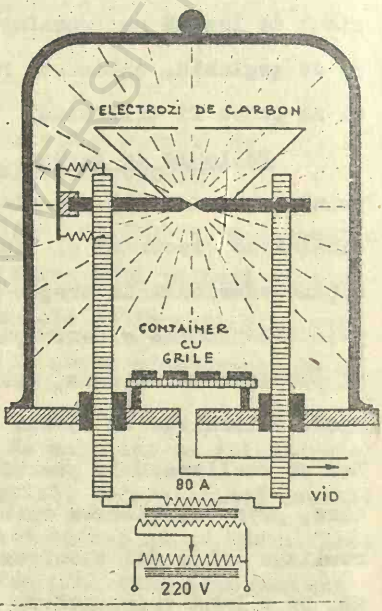


Fig.76 Reprezentarea schematică a aparatului care permite obţinerea peliculelor de carbon.

Peliculele de carbon desprinse se pot depune pe grile după acelaşi procedeu folosit în cazul peliculelor organice, de ex. fragmentarea peliculei de carbon în pătrate cu latura de 3-4 mm, prin tăiere cu o lamă de ras direct pe lama de sticlă. Fragmentele plutind separat pe suprafaţa apei vor putea fi preluate în-

dividual pe grilă prin introducerea acesteia sub peliculă. Fig.78.

Cel mai bun procedeu este depunerea peliculeă de carbon pe grile acoperite în prealabil cu membrană de colodiu sau formvar şi apoi dizolvarea peliculei organice în acetat de amil şi respectiv cloroform. Pelicula de carbon este foarte bine fixată pe barele grilei de resturile peliculeă organice care rămîn nedizolvate în dreptul barelor.

Peliculele organice pot fi obţinute în grosimi variind între 2o şi 300 Å. Peliculele obişnuite de lucru au 100-200 Å şi se recunosc după culoarea lor maro.

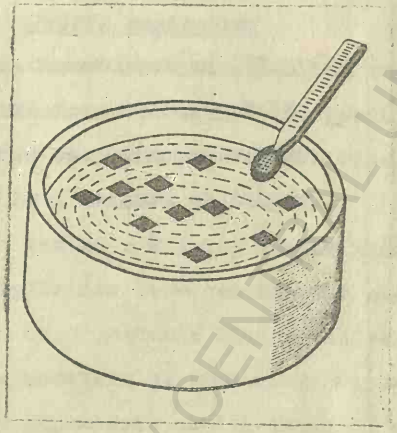


Fig.78 Depunerea fragmentelor de peliculă de carbon pe grile

Metalizarea

Mărirea contractului unei probe se poate realiza prin umbrire sau metalizare. Metoda constă din evaporarea unui metal în vid, în aparate de metalizare şi depunerea pulberii atomice sub un anumit unghi pe proba de analizat.

Stratul de metal depus, are putere mare de împrăştiere a electronilor, ceea ce asigură contrastul dorit.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Aparatele de metalizare sînt formate dintr-un sistem alcătuit dintr-o pompă rotativă de vid şi o pompă de difuzie care asigură un vid de ordinul 10^{-6}-10^{-7} Torr.

Pompele sînt aşezate într-un cadru metalic cu aspect de birou pe masa căruia este montată incinta, sub forma de clopot de sticlă, în care se realizează vidul Fig.79.

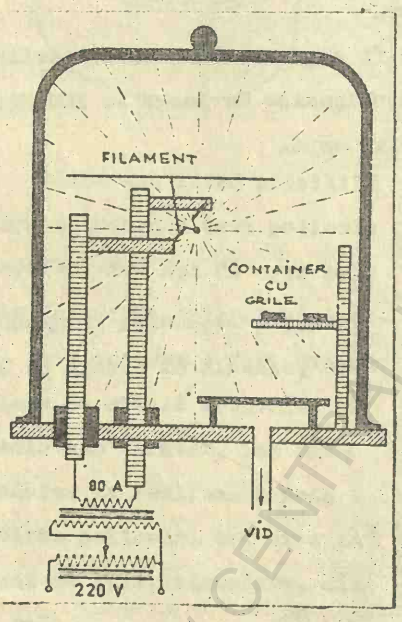


Fig.79 Reprezentarea schematică a unui aparat care permite depunerea de straturi subţiri de metale.

Aparatele de metalizare sînt prevăzute cu dispozitive pentru măsurarea vidului şi pentru măsurarea curentului de evaporare.

Sub clopotul de sticlă se află suporturi pentru grile şi suporturi metalice pe care se fixează filamentul din W, Mo sau Ta, pe care se fixează sursele de evaporare.

Materialele pentru metalizare trebue să aibă densitate mare: Aurul, cromul, platina, paladiu şi unii oxizi WO_3, U_3O_8 etc. prezintă această proprietate. Dintre acestea, cromul nu

este rezistent chimic iar contrastul dat de el este mai slab. Aurul nu este rezistent în microscopul electronic, adesea dînd măştere la cristale.

Platina, cu punct de topire 1775°C, avînd o structură foarte fină, oferă cel mai bun contrast. Un aliaj de Pt-Pd (3:1) care se evaporă mult mai uşor decît platina pură dă strate cu granulaţii mult mai fină.

Există o serie de lucrări care tratează pe larg metodele de metalizare în diferite domenii ale ştiinţei (Behler Şt.,1965; Bradley D.E.,1961; Müller H.,1962).

Metoda replicilor

Cercetările mineralogice urmăresc studierea microstructurii mineralelor formate din granule foarte fine. Aceste minerale sînt opace în microscopul electronic din cauza grosimii lor care este de la 1 μm în sus.

Pentru a elimina aceste inconveniente, se foloseşte metoda replicilor care constă, din acoperirea preparatului mineralogic cu o peliculă fină organică sau anorganică şi apoi detaşarea acesteia şi examinarea ei la microscopul electronic.

Amprentele astfel obţinute reproduc toată configuraţia ultrastructurală a preparatului şi sînt uşor traversate de fasciculul de electroni.

Metoda replicilor îşi găseşte aplicaţii şi în alte domenii de cercetare, în biologie, în metalurgie sau construcţii, la studiul pulberilor, deşi începînd din 1965 locul replicilor a fost luat de microscopia de baleiaj sau microscopia cu fotoemisie. Principiile generale privind obţinerea replicilor sînt date în lucrările lui Bradley (1961) şi Müller (1962).

Replicile pot fi obţinute într-o singură treaptă în două trepte, sau în trei trepte.

In primul caz, pelicula fină detaşată de pe suprafaţa obiectului de cercetat poate fi examinată direct în microscop (Fig.80

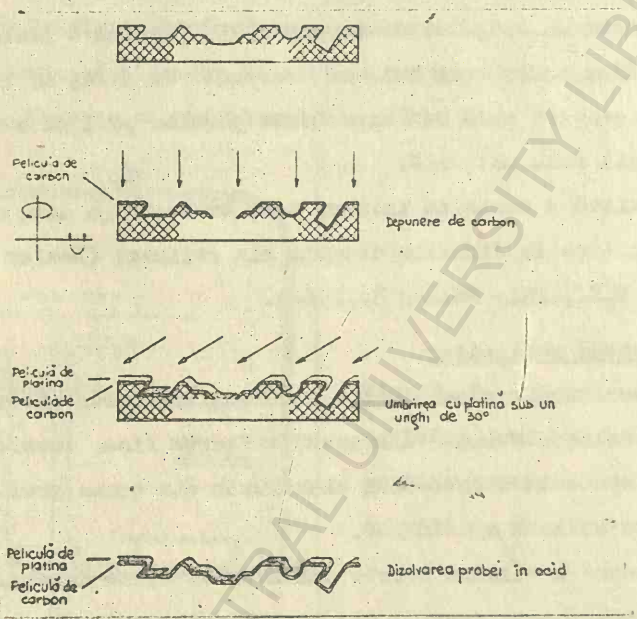


Fig.80 Obţinerea replicii de carbon într-o singură treaptă

Replicile de acest tip se obţin prin evaporarea şi depunerea pe suprafaţa preparatului a unui strat fin de carbon sau platină-carbon de 100-300 Å. Depunerea stratului nu se face perpendicular pe preparat ci, preparatul se află la o distanţă de 8-10 cm de filament şi la un unghi de 30-65° de acesta.

Unghiuri de 10-15° sînt preferate în cazul probelor foarte subţiri (In aceste cazuri vidul este de 10^{-4}-10^{-5} Torr şi timpul de evaporare 1-2 sec.).(fig.79).

BCU "ASTRA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Etapele prin care se obţine o replică într-o singură treaptă sînt date în Fig.80. Peste pelicula de carbon se depune sub un unghi de 30° o peliculă de platină. Din cauză că carbonul nu se dizolvă în acizi anorganici, materialul argilor este îndepărtat prin tratare cu acid fluorhidric.

In cazul obţinerii replicei în două trepte, se face la început o replică pe o folie sau un bloc de material termoplastic (Triafol) sau produse polimerizabile sintetic (Technovit, Analdit etc), care după întărire se detaşează de pe preparat şi pe ea se depune un strat de carbon, apoi un strat de platină.

Ulterior, prima replică din plastic se dizolvă într-un solvent (acetonă), rămînînd cea de a doua replică, care urmează să fie examinată la microscop. In Fig.81 sînt arătate etapele prin care se obţine o replică în două trepte.

In fig.82 este dată metoda prin care se obţine o replică în trei trepte. Proba este la început acoperită cu un strat subţire de cîţiva milimetri cu o soluţie 15-20% de alcool polivinilic în apă (PVA). După uscare în aer, după 24 ore, se obţine o matrice flexibilă de P.V.A. Apoi matricea de P.V.A. se acoperă cu un strat subţire de cîţiva milimetri de Technovit. Este posibil să se obţină cîteva replici de Technovit după aceeaşi matrice de P.V.A.

Pe replica de Technovit se depune, în aparatul de metalizare, carbon, apoi platină sub un unghi de 30° şi final technovitul este dizolvat în acetonă.

Interpretarea fotografiilor obţinute la microscopul electronic pentru argile, se face, folosind aklasul de fotografii obţinute la microscopul electronic pentru minerale argiloase şi

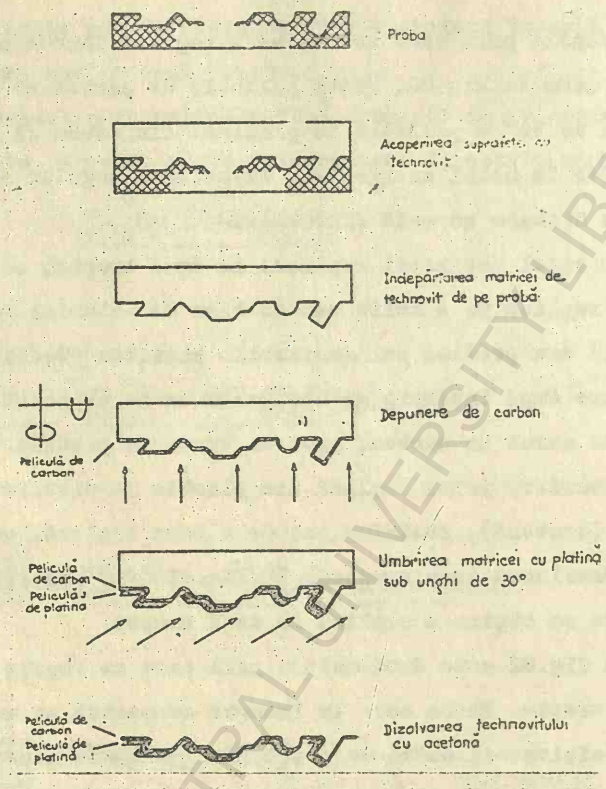


Fig.81 Obținerea replicei în două trepte prin metoda cu Technovit

amestecuri de minerale argiloase publicat în anul 1968 de Beutelspacher H și Van der Marel H.W.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

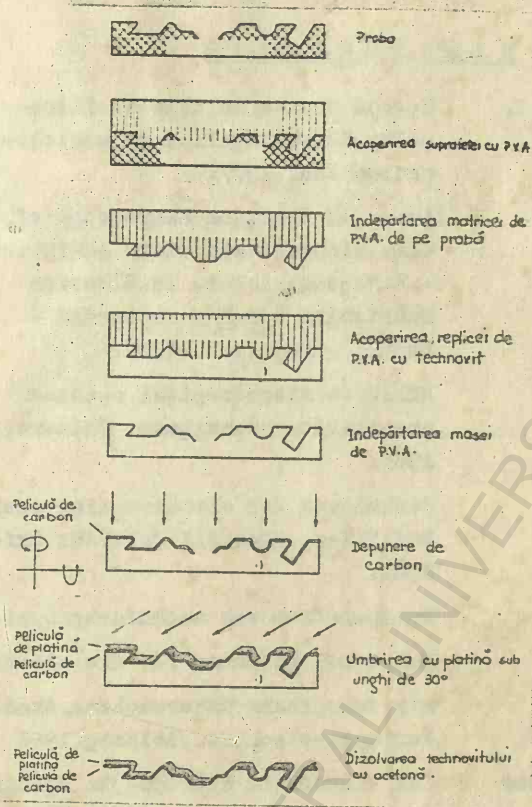


Fig.83 Obţinerea replicei în trei trepte prin metoda cu P.V.A. şi technovit

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

B I B L I O G R A F I E

Becherescu D., Cristea V, Marx Fr., Meñessy I., Winter Fr. — Metode fizice în chimia silicaţilor Ed.ştiinţifică şi enciclopedică Buc., 1977.

Beutelspacher H. şi Van der marel H.V. — Atlas of Electron Microscopy of Clay minerals and their Admixtures - A.Picture Atlas. Ed.Elsevier Publishing company Amsterdam - London - New York, 1968.

Böhler S. — Electron microscopical specimen preparation techniques, Balzers, 1965.

Bradley D.E. — Techniques for electnon microscopy- Red.D.Kay, Blackell Sci.Publ.Oxford 1961.

Müller H. — Paraparation von technischphysikalischen objekten für die electronen mikroskopische untersuchung, Akad. Verlaggeselschaft.,Leipzig,1962

Ploaie P.G. şi Petre Zoe — Introducere în microscopia electronică cu aplicaţii la biologia celulară şi moleculară - Ed.Acad.R.S.R. Buc., 1979.

Zussman J. ed. — Physical methods in Determinative mineralogy. Academic Press. London-New York - San Francisco, 1977.

Universitatea "Al. I. Cuza" Iaşi
Biblioteca de Geologie Geografie
Cota veche | Preţul
OCu.Um | 20,00